

Untersuchung an CdTe- Dünnschichtsolarzellen mit unterschiedlichen transparenten Frontkontakten

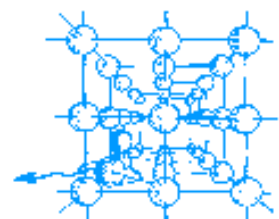
Diplomarbeit

Christian Kraft

Jena, 11.10.2007



Friedrich-Schiller-Universität Jena
Physikalisch-Astronomische Fakultät
Institut für Festkörperphysik



Eingereicht am: 15.10.2007
durch: Christian Kraft
geboren am: 01.09.1982
in: Berlin-Staaken

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Witthuhn
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Werner Wesch

Tag der Verleihung des Diploms:

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Das Prinzip der Solarzelle	3
2.1.1	p-n-Übergang	4
2.1.2	Verluste	5
2.2	Charakterisierungsmöglichkeiten	5
2.2.1	Strom-Spannungs-Kennlinie	6
2.2.2	Füllfaktor	7
2.2.3	Wirkungsgrad	8
2.3	CdTe-Solarzellen	8
2.3.1	Aufbau von CdTe-Solarzellen	9
2.3.2	Herstellung von CdTe-Solarzellen	10
3	Experimentelle Methoden	14
3.1	Solarsimulator	14
3.2	Externe Quanteneffizienz (EQE)	14
3.3	Dektak-Stufenprofilometer	15
3.4	Röntgenbeugung (XRD)	16
3.5	Mikroskopie	16
4	Experimente und Ergebnisse	17
4.1	Herstellung der Solarzellen am Institut für Festkörperphysik	17
4.1.1	Substrat und TCO	18
4.1.2	CdS- und CdTe-Bedampfung	19
4.1.3	Aktivierung	21
4.1.4	Ätzen, Rückkontakt und Kontaktierung	22
4.2	Untersuchung alternativer Glassubstrate	23
4.2.1	Untersuchungen an CdS-Schichten	24
4.2.2	Solarzelleneigenschaften	30

4.3	Prozessoptimierung für alternative Glassubstrate	32
4.3.1	Optimierung der Heizkurve bei der CdTe-Bedampfung	32
4.3.2	Untersuchungen an CdTe-Schichten mit optimierter Heizkurve	38
4.3.3	Aktivierungsoptimierung	43
4.3.4	Solarzelleneigenschaften mit optimierter Heizkurve	53
4.4	Optimierung des Herstellungsprozesses für TEC-7-Glas	57
4.4.1	Variation der CdS-Schichtdicke	57
4.4.2	Reduktion der CdTe-Schichtdicke	60
4.4.3	Variation der Aktivierung für reduzierte CdTe-Schichtdicken	66
5	Zusammenfassung und Ausblick	74
6	Anhang	76
	A Herstellungsparameter der in der Arbeit verwendeten Proben	76
	B Heizkurven beim Aktivierungsschritt	77
	C Elektronenmikroskopische Aufnahmen aktivierter Schichten	78
	D Bruchkantenaufnahme eines TCO/CdS/CdTe-Schichtsystems	79
7	Literatur	80

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten muss sich der Mensch aufgrund knapper und damit teurer werdender fossiler Brennstoffe zunehmend damit auseinandersetzen, einen Weg zur alternativen Energiegewinnung zu finden. Sämtliche heute genutzten Energieträger wie Erdöl, Erdgas und Uran werden in spätestens 100 Jahren verbraucht sein (1). Auch der Umweltaspekt ist gerade in den letzten Jahren immer weiter in den Vordergrund gerückt. Im Jahr 2004 wurden auf der Erde 63 Exajoule Energie größtenteils aus fossilen Energieträgern erzeugt und dabei 28 Gigatonnen CO_2 freigesetzt (1).

Die Zahl der Alternativen zu fossilen Energieträgern in Form regenerativer Energiequellen ist groß. Deutschland nimmt eine führende Rolle bei der Erforschung, der industriellen Herstellung und beim Einsatz von Wind- und Solarenergie ein. Der Anteil aus regenerativen Quellen gewonnenen elektrischen Stroms betrug hier 2006 etwa 11,4%, davon 4,8% aus Windenergie und 0,3% aus der Photovoltaik (2). Dabei ist gerade das Potenzial der Photovoltaik enorm. In wenigen Sekunden schickt die Sonne soviel Energie auf die Erde, wie die gesamte Menschheit in einem Jahr verbraucht. Weitere Vorteile liegen auf der Hand: Photovoltaik-Anlagen sind praktisch wartungsfrei. Sie enthalten keine beweglichen Teile, benötigen keinen Betriebsstoff und haben eine jahrzehntelange Haltbarkeit (3). Trotz des hohen absoluten Wertes der von der Sonne eingestrahlten Leistung ist die Leistungsdichte der Solarstrahlung mit nur etwa 120 Watt pro Quadratmeter im Jahresmittel nur sehr gering (4). Eine effiziente Nutzung ist entsprechend platzaufwendig. Auch die Herstellung von Solarzellen ist mit hohen Kosten verbunden (5). Ein Grund dafür ist, dass etwa 95% der Solarzellen aus Silizium hergestellt werden. Zwar ist der Rohstoff Silizium sprichwörtlich wie Sand am Meer vorhanden, die Gewinnung von reinem Silizium für Anwendungen in der Photovoltaik ist jedoch ein technisch aufwendiger und teurer Prozess.

Eine Lösung bietet die Dünnschichtphotovoltaik. Während für herkömmliche mono- oder polykristalline Siliziumsolarzellen Absorberdicken von etwa $200\mu\text{m}$ benutzt werden, kommen Dünnschichtsysteme mit wenigen Mikrometern aus. Dabei werden im Allgemeinen völlig andere Halbleiter als Absorber verwendet, die physikalisch besser für die Lichtabsorption geeignet sind. Am Institut für Festkörperphysik (IFK) in Jena wird seit einigen Jahren an Dünnschichtsolarzellen geforscht. Der Schwerpunkt der Forschung liegt dabei bei Solarzellen aus Kupfer-Indium/Gallium-Schwefel/Selen (kurz: CIS oder CIGS) und bei Kadmium-Tellurid-Solarzellen (CdTe). Die Vorteile der Dünnschichtphotovoltaik sind offensichtlich: Für die Herstellung derartiger Solarzellen wird bis zu hundertmal weniger Material benötigt, die erzielten Wirkungsgrade sind nur wenig unterhalb derer von polykristallinem Silizium, die Herstellungskosten sind wesentlich geringer, die Bandlücken der Materialien sind besser an das Sonnenspektrum angepasst (direkte Bandlücken von etwa 1,5eV) und man ist unabhängig vom Rohstoff Silizium.

CdTe-Dünnschichtsolarzellen sind noch nicht in allen Einzelheiten verstanden, obwohl das Materialsystem seit den fünfziger Jahren bekannt ist und eine entsprechend intensive Forschung betrieben wird (6). Im Labor konnten Wirkungsgrade von 16,5% erreicht werden

und 19% erscheinen mittelfristig möglich (6). Kommerzielle Module erreichen 6%-9% Wirkungsgrad (7). Das Verringern der Lücke zwischen Labor- und kommerziellen Modulwirkungsgraden und das Ziel, das hohe Potenzial des Materialsystems CdTe auszuschöpfen, machen CdTe-Solarzellen zu einem hochaktuellen Forschungsthema.

CdTe-Solarmodule werden heute nur von wenigen Herstellern industriell hergestellt und vermarktet. Ein Grund ist die mangelnde Akzeptanz aufgrund des relativ hohen Gehalts von Kadmium (etwa 10g/m^2) in den Solarzellen. Die Verbindung CdTe ist jedoch extrem stabil und auch die Haltbarkeit der Module ist hervorragend, wie Studien ergeben haben (8). Andere Studien bescheinigen, dass das System wesentlich ökologischer ist als andere Photovoltaik-Technologien (9). Die Firma ANTEC Solar Energy gibt 20 Jahre Garantie auf mindestens 80% der Ausgangsleistung (7).

Der am IFK betriebene Herstellungsprozess für CdTe-Solarzellen ist industrienah ausgelegt und soll dazu beitragen, den Wirkungsgrad bei möglichst einfachen und ökonomischen Herstellungsparametern zu verbessern.

Das Thema dieser Arbeit ist das Materialsystem Kadmium-Tellurid und seine Anwendung in der Photovoltaik. Vor allem die Anwendung neuer Substratmaterialien wird erforscht. Dünnere Substratgläser sollen dabei durch bessere Transmissionseigenschaften den Wirkungsgrad verbessern und kostengünstigere transparent-leitfähige Schichten mit geringem Flächenwiderstand sollen den Herstellungsprozess ökonomischer machen. Das Schichtwachstum von Puffer- und Absorberschicht sowie die daraus resultierenden Solarzelleneigenschaften werden auf den alternativen Glassubstraten untersucht um zu einer optimalen Schichtmorphologie für hohe Wirkungsgrade zu gelangen. Der Herstellungsprozess der am IFK betriebenen Baseline wird dabei für die neuen Materialien optimiert. Im Verlaufe der Arbeit soll eine reproduzierbare Verbesserung der am IFK hergestellten CdTe-Solarzellen erreicht werden.

In der folgenden Arbeit wird zunächst eine kurze Einführung in die Physik von Solarzellen gegeben. Für weitere Details und den festkörperphysikalischen Hintergrund wird auf geeignete Lehrbücher verwiesen (10; 11). Auf die Herstellung von Solarzellen mit CdTe-Absorber wird detailliert eingegangen. Die experimentellen Methoden zur Untersuchung der hergestellten Zellen werden beschrieben bevor die Experimente selbst sowie deren Ergebnisse vorgestellt werden.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Das Prinzip der Solarzelle

Das Prinzip der Solarzelle basiert auf der Absorption von Photonen, wobei Elektron-Loch-Paare generiert werden. Nach der Trennung des Paares durch ein inneres Feld am p-n-Übergang kann ein Photostrom abgeführt werden. Die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Photons ist eine Materialeigenschaft, die durch den Absorptionskoeffizienten α beschrieben wird, welcher abhängig von der Energie des Photons ist. Die Lichtintensität I fällt exponentiell gemäß $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$, wenn I_0 die Intensität des Lichts vor der Absorption und x die Eindringtiefe in das absorbierende Medium ist. Als absorbierendes Material dienen bis auf wenige Ausnahmen Halbleiter. Direkte Halbleiter haben dabei einen höheren Absorptionskoeffizienten als indirekte Halbleiter. Bei letzteren bedarf der Absorptionsprozess einer Änderung des Impulses des Elektron-Loch-Systems unter Einbeziehung eines Phonons. In der Praxis lässt sich dieser Nachteil indirekter Halbleiter durch dicke Absorberschichten ausgleichen. Prinzipiell kann jedes Photon, dessen Energie größer ist als die Energie der Bandlücke ein Elektron-Loch-Paar erzeugen wenn es absorbiert wird. Dabei wird ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband gehoben. Elektronen, die von höherenergetischen Photonen über die Unterkante des Leitungsbandes hinaus angeregt werden, relaxieren an die Leitungsbandunterkante. Die dabei abgegebene Energie wird an Gitterschwingungen abgegeben. Man kann im Rahmen der Thermodynamik berechnen, dass ein idealer Absorber bei einer Oberflächentemperatur der Sonne von 5800K einen thermodynamischen Wirkungsgrad von 85% erreichen könnte. Für einen realen, halbleitenden Absorber ist der maximale Wirkungsgrad dagegen abhängig von der Bandlücke, siehe Abbildung 2.1.

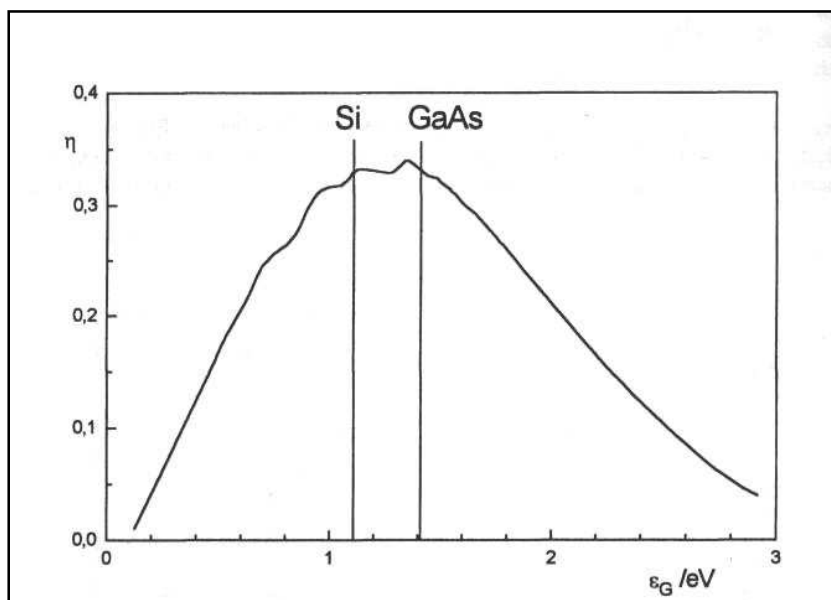


Abbildung 2.1 (10):

Wirkungsgrad in
Abhängigkeit von der
Bandlücke

ϵ_G - Bandlückenenergie

η - thermodynamische
Wirkungsgrad

Anhand der Abbildung sind für photovoltaische Anwendungen demnach Halbleiter ideal, deren Bandlücke bei etwa 1,4eV liegt. Für solche Halbleiter sind maximale Wirkungsgrade von $\approx 33\%$ möglich. Es ist dabei zu beachten, dass die Bandlücke temperaturabhängig ist. Ein für die Photovoltaik idealer Halbleiter muss alles Licht mit einer Energie größer als die der

Bandlücke absorbieren, die erzeugten Ladungsträger dürfen nicht rekombinieren, müssen getrennt werden und verlustfrei in einen externen Stromkreis überführt werden können (12). Diese Bedingungen lassen sich in der Realität nur annähernd realisieren. Mögliche Verluste werden weiter unten besprochen. Offen ist jedoch die Frage nach der Ladungstrennung. Sie erfolgt am sogenannten p-n-Übergang und soll nun besprochen werden.

2.1.1 p-n-Übergang

Der p-n-Übergang entsteht an der Schnittstelle zwischen einem p- und einem n-dotierten Bereich in einem Halbleiter. Das kann durch unterschiedliche Dotierung ein und desselben Halbleiters, durch Einbringen von Donator- beziehungsweise Akzeptoratomen geschehen (Homoübergang) oder durch das Zusammenbringen zweier verschiedener Halbleiter unterschiedlichen Leitertyps (Heteroübergang). Am Übergang setzt nun aufgrund von Konzentrationsunterschieden der jeweiligen Majoritätsladungsträger ein Diffusionsstrom ein. Das heißt „Löcher“ aus dem p-Gebiet diffundieren in das n-Gebiet und Elektronen aus dem n-Gebiet entsprechend in das p-Gebiet. Ionisierte Akzeptoren verbleiben im p-Gebiet, genauso wie ionisierte Donatoren im n-Gebiet zurückbleiben, wobei diese nun nicht mehr elektrisch kompensiert werden. Es entsteht zusätzlich ein festes elektrisches Feld am p-n-Übergang, das dem Diffusionsstrom entgegenwirkt, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist (3). Der Übergangsbereich zwischen p- und n-Gebiet, in dem sich ein elektrisches Feld etabliert, wird als Raumladungszone bezeichnet. Abbildung 2.2 beschreibt das Bandschema am Beispiel eines Homoübergangs vor und nach der Kontaktierung ohne Beleuchtung. Die Größen E_F , E_A und E_D sind dabei die Fermienergie, die Energie der Donatoratome und die Energie der Akzeptoratome, V_D ist die Diffusionsspannung.

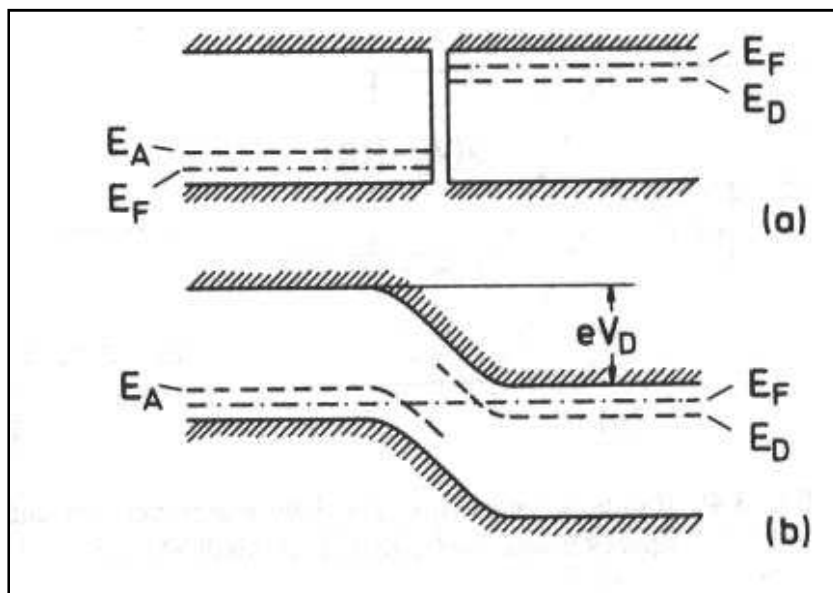


Abbildung 2.2 (10): p-n-Übergang im Bändermodell

- a) vor der Kontaktierung
- b) nach der Kontaktierung

Wird die Solarzelle beleuchtet, werden Elektron-Loch-Paare erzeugt, die am p-n-Übergang getrennt werden und einen Strom generieren. Anders gesagt: Der Solarzelle kann bei Anschluss eines Lastwiderstandes elektrische Leistung entnommen werden. Die im vorigen Abschnitt besprochenen Anforderungen an eine ideale Solarzelle werden dabei nur

näherungsweise erfüllt. Beweglichkeit und Lebensdauer der erzeugten Ladungsträger sind nicht immer groß genug, um die Raumladungszone zu erreichen. Es kommt zu Rekombination und anderen Verlustprozessen, die im Folgenden kurz angesprochen werden.

2.1.2 Verluste

Verluste, welche die Effizienz von Solarzellen beeinträchtigen, können sowohl äußere Ursachen haben, als auch im Material selbst auftreten. Äußere Verluste treten entweder durch teilweise an der Oberfläche des Halbleiters beziehungsweise der Solarzelle reflektierte Photonen oder durch ohmsche Widerstände auf. Wichtiger und viel schwieriger zu behandeln sind die inneren Prozesse, die Rekombinationsprozesse, welche generierte Elektron-Loch-Paare wieder vernichten (12). Der vorherrschende Prozess der Rekombination ist die Störstellenrekombination oder Shockley-Read-Hall-Rekombination. Dabei spielen besonders Störstellen eine Rolle, deren Niveaus in der Mitte der Bandlücke liegen. Ursache für solche Störstellen sind vor allem Verunreinigungen. Weitere Rekombinationsprozesse treten durch Oxide an Oberflächen (Oberflächenrekombination) oder Korngrenzen sowie nicht abgesättigte Bindungen (dangling bonds) auf. Ohmsche Widerstände werden vor allem durch den Metallkontakt zu einem äußeren Stromkreis verursacht. Die Lebensdauer eines Ladungsträgers wird durch diese Rekombinationsprozesse bestimmt. Bis auf die strahlende Rekombination und Auger-Rekombination sind diese Prozesse theoretisch vermeidbar (10). Eine hohe Lebensdauer eines Ladungsträgers ist entscheidend für die Qualität einer Solarzelle. Je weniger Ladungsträger rekombinieren, desto mehr stehen zur Verfügung, um nach außen eine Leistung abzugeben. Welche Maßstäbe bei der Leistung und Qualität einer Solarzelle angesetzt werden, soll im nächsten Abschnitt behandelt werden.

2.2 Charakterisierungsmöglichkeiten

Die Sonne emittiert ein kontinuierliches elektromagnetisches Spektrum. Dieses wird in der Atmosphäre teilweise durch verschiedene Stoffe (z.B. Wasserdampf oder Ozon) absorbiert. Die Absorption ist umso höher, je länger der Weg ist, den das Licht durch die Atmosphäre zurücklegen muss. Es wurde ein Standard eingeführt, der genau diesen Lichtweg definiert. AM0 (AM = Air Mass) bedeutet, die Strahlung hat noch keinen Weg in der Atmosphäre zurückgelegt (gilt für Satelliten), AM1 bedeutet, die Strahlung fällt senkrecht am Äquator auf Meereshöhe ein und AM1.5 bedeutet, das Sonnenlicht hat gegenüber AM1 einen 1,5 fachen Weg durch die Atmosphäre zurückgelegt (3). Ist l_0 die Dicke der Atmosphäre, dann gilt für den Weg l , den die Strahlung unter dem Winkel α zur Senkrechten zurückgelegt hat $l = l_0 / \cos \alpha$. Damit ist l/l_0 die Air-Mass-Zahl (10). Als Standardspektrum für die Messung von Wirkungsgraden wird das AM1.5-global-Spektrum bei einer Temperatur von 25°C benutzt. Es ist die Summe aus direkter und indirekter Strahlung und das Integral über dieses Spektrum liefert eine (definierte) Leistungsdichte von genau 1,0kW/m² bei Bestrahlung einer Fläche, die senkrecht zur Sonneneinstrahlungsrichtung positioniert ist. Die Strom-Spannungs-Kennlinie, die im Folgenden unter Beleuchtung beschrieben wird, wird mit dem AM1.5-

Spektrum gemessen, das mit speziellen Lichtquellen und Filtersystemen näherungsweise simuliert wird.

2.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinie

Um eine Solarzelle und ihre Eigenschaften zu beschreiben ist die Kenntnis der Strom-Spannungscharakteristik von elementarer Bedeutung. Da eine Solarzelle sich wie eine Diode verhält, ist auch die Kennlinie eine Diodenkennlinie, die sich durch eine modifizierte Diodengleichung beschreiben lässt (10):

$$j(U) = j_0(e^{\frac{eU}{kT}} - 1) - j_{sc}.$$

In dieser Gleichung ist j_0 die Sperrstromdichte, e die Elementarladung, T die Temperatur, k die Boltzmann-Konstante und j_{sc} die Kurzschlussstromdichte, die sich für $U=0$ ergibt, wenn die Solarzelle beleuchtet ist (10). Offensichtlich ist die Kurzschlussstromdichte negativ, was bedeutet, dass die Kennlinie durch den 4. Quadranten verläuft. Der Solarstrom fließt also entgegen der konventionellen Richtung einer in Durchlass gepolten Diode (3). In der Solarzellenanalytik wird anstelle des Stroms die Stromdichte benutzt, um verschieden große Flächen besser vergleichen zu können. Eine weitere wichtige Größe ist die sogenannte Leerlaufspannung U_{oc} , die sich für $j(U)=0$ zu

$$U_{oc} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{j_{sc}}{j_0} + 1\right)$$

ergibt. Abbildung 2.3 zeigt eine typische Solarzellenkennlinie qualitativ mit ihren wichtigen charakteristischen Punkten.

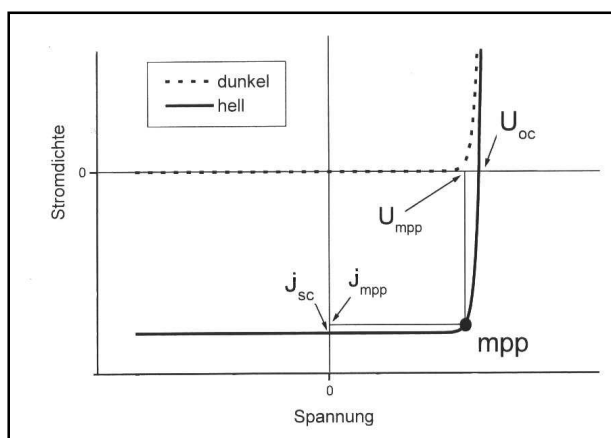


Abbildung 2.3 (46): Hell- und Dunkelkennlinie einer typischen Solarzelle; Die wichtigsten Kennlinienpunkte sind eingezeichnet. Die Spannung (U_{mpp}) beziehungsweise die Kurzschlussstromdichte (j_{mpp}) am Punkt maximaler Leistung ist für die Berechnung des Wirkungsgrades einer Solarzelle von Bedeutung.

Zum Vergleich ist die Kennlinie einer unbeleuchteten Solarzelle (Dunkelkennlinie) dargestellt. Im Idealfall lassen sich die Dunkelkennlinie und die Kennlinie unter Beleuchtung (Hellkennlinie) durch eine Verschiebung um die Kurzschlussstromdichte ineinander überführen (Superpositionsprinzip). Die Kenntnis des Punktes maximaler Leistung (maximum

power point mpp) ist von großer Bedeutung, wenn es darum geht, den Wirkungsgrad einer Solarzelle zu berechnen. Eine „rechteckige“ Kennlinie ist offensichtlich mit einer guten Solarzelle verbunden, da bei gegebener Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung eine hohe Maximalleistung abgeführt werden kann. Eine eckige Kennlinie erhält man, wenn $(\partial j / \partial U)_{U=0}^{-1}$ möglichst hoch und $(\partial j / \partial U)_{j=0}^{-1}$ möglichst gering ist. Diese Ableitungen entsprechen Widerständen, die im Ersatzschaltbild einer Solarzelle in Abbildung 2.4 dargestellt werden.

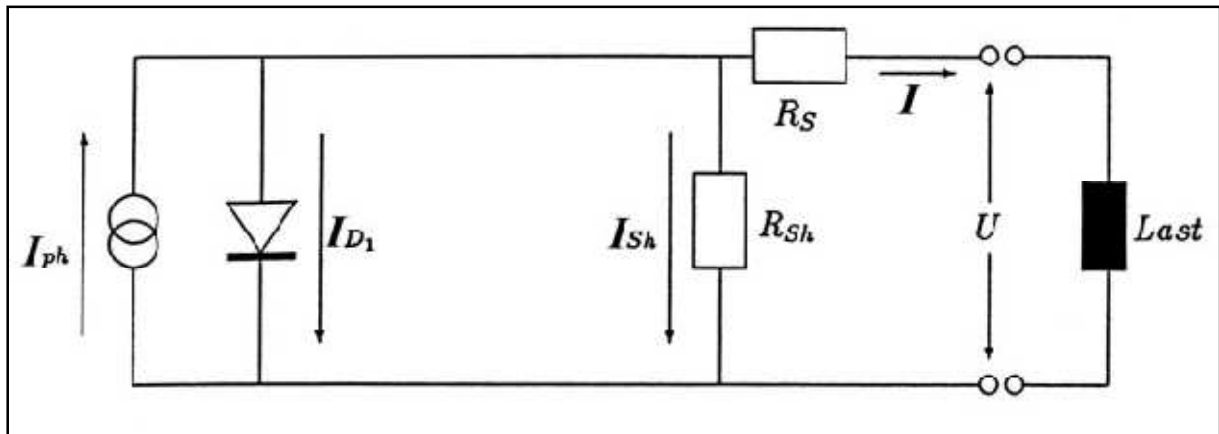


Abbildung 2.4: Ersatzschaltbild (Ein-Diodenmodell) einer Solarzelle (13); I_{ph} - generierter Photostrom; I_{D1} - Strom durch die Diode; I_{sh} - Strom durch den Shunt-Widerstand; R_{sh} - Shunt-/Parallelwiderstand; R_s - Serienwiderstand

Das Ersatzschaltbild beinhaltet einen Serienwiderstand R_s und einen Shuntwiderstand R_{sh} (der auch als Parallelwiderstand R_p bezeichnet wird). Der Serienwiderstand berücksichtigt die begrenzte Leitfähigkeit des Halbleitermaterials aber auch Kontaktwiderstände und Widerstände in den Leitern des Gesamtstromkreises. Der Parallelwiderstand beschreibt Kriechströme entlang der Kanten der Zelle sowie Störungen des p-n-Übergangs zum Beispiel durch Rekombination an Defekten (12). In der Praxis führt ein hoher Parallelwiderstand zu einer Kennlinie, die um $U=0$ nahezu parallel zur Abszisse verläuft. Ein niedriger Serienwiderstand führt zu einer Kennlinie die um $j=0$ nahezu parallel zur Ordinate verläuft. Die Diodengleichung wird dabei wie folgt modifiziert (wobei A die bestrahlte Fläche auf der Solarzelle ist) (10):

$$j(U) = j_0 \left(e^{\frac{e(U-jAR_s)}{kT}} - 1 \right) - j_{sc} + \frac{U-jAR_s}{R_p}.$$

2.2.2 Füllfaktor

Der Füllfaktor ist ein Maß dafür, wie nah eine Kennlinie der idealen Rechteckform kommt. Physikalisch gesehen ist er das Verhältnis der Leistungsabgabe am mpp zur überhaupt maximal nutzbaren Leistung. Mathematisch ausgedrückt ist der Füllfaktor

$$FF = \frac{j_{mpp} U_{mpp}}{j_{sc} U_{oc}}.$$

Er gibt also an, wie groß der Anteil der Fläche des Rechtecks $j_{mpp} U_{mpp}$ unter der Kennlinie an der Fläche des Rechtecks $j_{sc} U_{oc}$ ist. Gute Solarzellen erreichen heute Füllfaktoren von 0,75-0,85 (3).

2.2.3 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad gibt an, wie groß das Verhältnis der von der Zelle photovoltaisch erzeugten elektrischen Leistung zur auffallenden Lichtleistung ist (3). Er gilt als das wichtigste Kriterium zur Beurteilung von Solarzellen. Der Wirkungsgrad ist

$$\eta = \frac{j_{mpp} A U_{mpp}}{P_{Licht}} = \frac{FF \cdot j_{sc} A U_{oc}}{P_{Licht}}.$$

Die höchsten heute erreichten Wirkungsgrade sind für jedes Solarzellensystem unterschiedlich. Außerdem wird zwischen Labor- und Modulwirkungsgraden unterschieden. Für monokristallines Silizium wurde in den Labors der University of New South Wales ein Weltrekord von 24,7% erreicht (14), der höchste überhaupt jemals gemessene Wirkungsgrad für eine Solarzelle mit einem Absorber wurde mit 25,7% von GaAs-Solarzellen erreicht (4). Der Wirkungsgrad ist temperaturabhängig (1). Bei Standardbedingungen beträgt die Arbeitstemperatur 25°C. Jedoch werden die Solarzellen unter Beleuchtung oft wesentlich wärmer. Je nach Typ der Solarzelle verschlechtern oder verbessern sich die Eigenschaften der Zellen mit zunehmender beziehungsweise abnehmender Temperatur unterschiedlich stark. So zeichnen sich auf CdTe-basierende Module durch geringe Temperaturkoeffizienten aus. Die Leistung lässt nur um 0,18%/K nach (7), während multikristalline Siliziummodule um 0,43%/K an Leistung verlieren (15).

2.3 CdTe-Solarzellen

Kadmium-Tellurid ist ein II-VI-Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von etwa 1,5eV, einem Absorptionskoeffizienten von mehr als $6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (bei 600nm) und einer Gitterkonstanten von 0,6481nm, der im Allgemeinen zu einer Zinkblendestruktur kristallisiert (6). Senkrecht zur kubischen (111)-Richtung betrachtet, besteht das Gitter aus hexagonal gepackten alternierenden Cd- und Te-Schichten. Wie die Ebenen auf dem Substrat liegen, hängt vom Abscheideverfahren ab, meistens ist die (111)-Richtung jedoch senkrecht zum Substrat ausgerichtet, was zu säulenartigem Wachstum der Kristallite führt. Abhängig von den Herstellungsbedingungen kann CdTe durch Variation der Stöchiometrie sowohl p-leitend, als auch n-leitend aufwachsen. Es hat sich jedoch als praktisch erwiesen, das Material p-leitend herzustellen. Betrachtet man das Phasendiagramm (Abbildung 2.5, links), fällt auf, dass oberhalb von 500°C die stöchiometrische Verbindung eine stabile feste Phase besitzt.

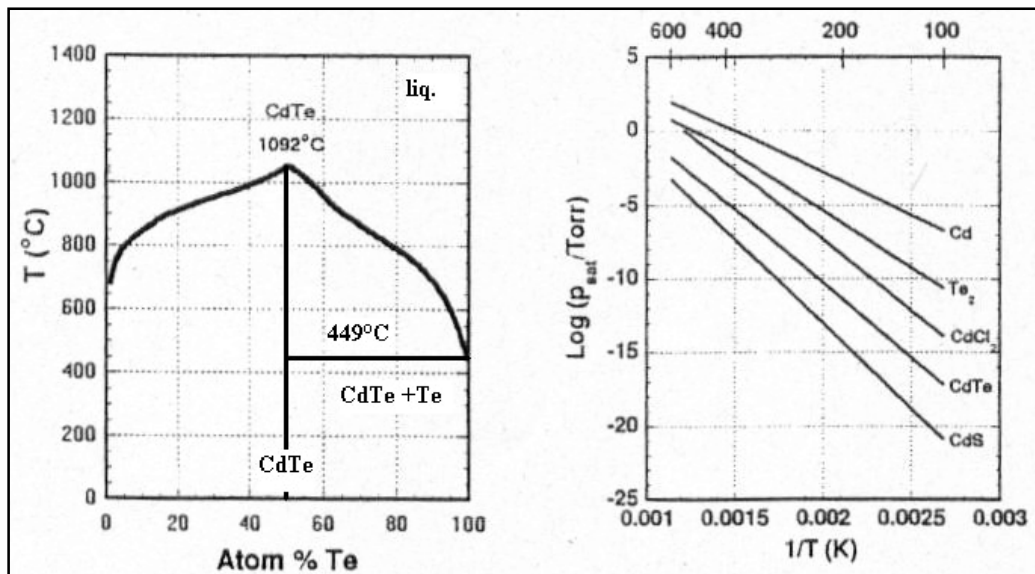


Abbildung 2.5 (6): Phasendiagramm (links) und Dampfdruckkurven verschiedener Cd-Verbindungen und Te_2 (rechts)

Eine leichte Asymmetrie bei hohen Temperaturen führt zu Cd-Fehlstellen, was die Verbindung CdTe zu einem natürlich p-leitenden Material macht (8). Abbildung 2.5 rechts zeigt, dass der Dampfdruck von CdTe deutlich geringer als der der Ausgangsmaterialien Cd und Te_2 ist. In der Praxis ist es demnach ein leicht beherrschbarer Prozess, eine dünne p-leitende CdTe-Schicht aus Cd und Te_2 herzustellen, die bei geringem Druck aus der Gasphase bevorzugt zu CdTe resublimieren. Als n-leitender Heteropartner hat sich CdS mit einer Bandlücke von etwa 2,4eV bewährt. Zwar ist die Gitterfehlanpassung mit 10% beträchtlich (16) und auch die Absorption bis zu einer Wellenlänge von 520nm nicht optimal, da die in diesem Bereich von CdS absorbierten Photonen dem CdTe-Absorber bei der Stromgeneration fehlen. Die natürlich n-leitende Eigenschaft des Materials, sowie die einfachen Herstellungsmethoden, welche dieselben wie für das CdTe sind, machen CdS dennoch zu einem geeigneten Heteropartner. Der konkrete Aufbau von CdTe-Solarzellen sowie eine Beschreibung der einzelnen Prozessschritte werden in den folgenden Abschnitten besprochen.

2.3.1 Aufbau von CdTe-Solarzellen

Abbildung 2.6 zeigt den typischen Aufbau einer am IFK hergestellten CdTe-Solarzelle. Dabei wird die so genannte Superstrat-Methode angewendet, was bedeutet, dass der Lichteinfall später durch die Glasseite erfolgt. Theoretisch ist jedes Glas für die Herstellung geeignet, das Temperaturen um 500°C verträgt, jedoch können unterschiedliche optische Eigenschaften der Gläser die Eigenschaften der darauf prozessierten Solarzellen stark beeinflussen. Der Schichtaufbau ist folgender: eine transparente leitfähige Schicht (TCO) als Frontkontakt, n-Halbleiter, absorbierender p-Halbleiter und Rückkontakt. Als transparente leitfähige Schicht wird beispielsweise indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) mit einer Schichtdicke von etwa 300nm verwendet. Die CdS-Schicht ist etwa 100nm dick, die CdTe-Schicht mehrere Mikrometer. Als Rückkontakt kommen verschiedenste Materialien in Frage, am IFK wird vorzugsweise eine 750nm dicke Molybdän-Schicht aufgesputtert.

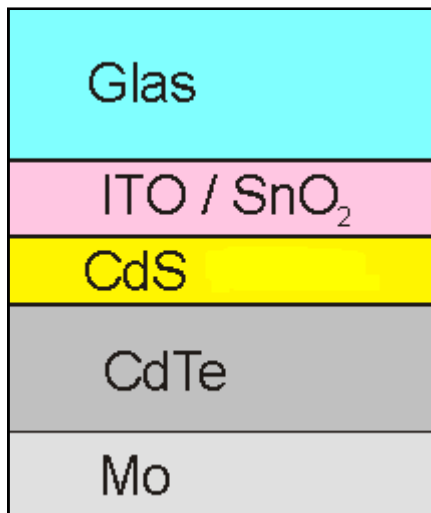


Abbildung 2.6: typischer Aufbau einer CdTe-Solarzelle, wie sie am IFK hergestellt wird

2.3.2 Herstellung von CdTe-Solarzellen

Der Schichtaufbau lässt sich in der Praxis sehr variabel realisieren. Verschiedene Methoden der Schichtherstellung und Schichtpräparation sind möglich. In den folgenden Abschnitten wird ausführlich erklärt, welche Prozesse im Einzelnen nötig sind, um zu einer effizienten CdTe-Solarzelle zu gelangen.

2.3.2.1 Substrat und TCO

Die besten auf CdTe-basierenden Solarzellen wurden mit der Superstrat-Struktur hergestellt. Bei der weniger erfolgreichen Substrat-Struktur gibt es vor allem Probleme mit der Qualität des Heteroübergangs und der Stabilität des Rückkontaktes (6). Im Folgenden wird dennoch die Bezeichnung „Substrat“ verwendet, und zwar in dem Sinne, dass das Glas als tragendes Material für die Schichten, die in weiteren Prozessschritten aufgetragen werden, dient.

Die Wahl des Glassubstrates kann bereits einen großen Einfluss auf die Qualität der daraus prozessierten Solarzellen haben. CdTe-Weltrekordzellen wurden auf Borosilikatglas gefertigt, welches jedoch wesentlich teurer ist als Kalknatronglas, woraus unter anderem auch Fensterglas hergestellt wird. Für Kalknatronglas wurde zudem die Diffusion von Natrium in die Absorberschicht nachgewiesen. Durch eine Diffusionsbarriere (zum Beispiel eine dünne Schicht aus reinem SiO₂) kann das verhindert werden. Natrium kann außerdem auch in späteren Prozessschritten zum Beispiel durch unreines CdCl₂ in die Schicht gelangen (17). Der Einfluss von Natrium ist nicht vollständig bekannt. Ein gewisser Anteil an Natrium in der Schicht kann durchaus auch von Vorteil sein (8). Die Reinigung der Substratgläser erfolgt für gewöhnlich mit organischen Lösungsmitteln und destilliertem Wasser im Ultraschallbad.

Auf das Glas wird eine als Frontkontakt dienende Schicht aufgetragen. Diese Schicht sollte einerseits sehr gut leitend sein und andererseits für die im CdTe absorbierten Photonen transparent sein (Bandgap >3eV). Darüber hinaus müssen die Schichten eine hohe thermische und mechanische Stabilität aufweisen. Als Material wird zum Beispiel ITO verwendet,

welches einen Flächenwiderstand von etwa $10\Omega/\square$ und eine Transmission von mehr als 80% zwischen 500nm und 850nm aufweist (18). Die TCO-Schicht wird fast immer durch RF-Sputtern aufgetragen. TCO-beschichtete Gläser sind heute in vielen verschiedenen Ausführungen kommerziell erhältlich. Für gute Solarzellen wird neben ITO auch das günstigere fluordotierte Zinnoxid (FTO) oder aluminiumdotiertes Zinkoxid Al:ZnO_2 verwendet. Die Wahl des TCOs hat einen bedeutenden Einfluss auf das Wachstum der folgenden Schichten (19). Das Aufbringen eines zusätzlichen hochohmigen Puffers als Diffusionsbarriere in Form von Zinn, Gallium oder Indium, welches zu SnO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 oxidiert, hat zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades ($\eta > 13\%$) geführt (20).

2.3.2.2 CdTe- und CdS-Abscheidungsverfahren

Auf die TCO-Schicht wird zunächst eine CdS-Schicht als sogenannte Fenster-Schicht aufgetragen. CdS hat sich als n-leitendes Fenstermaterial in der Photovoltaik nicht nur für CdTe-Solarzellen, sondern auch für CIS-Systeme durchgesetzt. Aufgrund geringer Lebensdauer der Ladungsträger, eines schwach ausgeprägten elektrischen Feldes und einer hohen Bandlücke von etwa 2,4eV weist es selbst keine Photoaktivität auf (18). Auch die Abscheidung von CdS ist relativ einfach. Gängige Herstellungsverfahren sind:

1. Chemische Badabscheidung (CBD): Aus einer Mischung von Kadmium- und Ammoniumacetat, Ammoniumhydroxid und Thioharnstoff wird bei etwa 90°C eine CdS-Schicht abgeschieden. Die Dicke der Schicht hängt von der Dauer der Behandlung ab (21).
2. Close Space Sublimation (CSS): In einem Tiegel derselben Größe wie das Substrat, wird im Vakuum bei hohen Temperaturen CdS-Granulat sublimiert. Es resublimiert auf der Substratoberfläche wieder zu CdS. Der Substrathalter befindet sich dabei nur wenige Zentimeter vom Tiegel entfernt. Struktur und Dicke der aufgedampften CdS-Schicht hängen von der Bedampfungsdauer, der Tiegeltemperatur und der Substrattemperatur ab.
3. Auch andere Dampfdepositionsverfahren werden benutzt, außerdem gibt es noch weniger häufig genutzte Verfahren wie Elektrodeposition oder Sprayabscheidung (6; 18; 20).

CdS hat zwar eine große Bandlücke und ist damit im Bereich zwischen 300nm und 900nm, der für den CdTe-Absorber wichtig ist, weitestgehend transparent, die Transmission kann durch eine möglichst dünne CdS-Schicht jedoch minimiert werden kann. Zu dünne Schichten verursachen dabei aber leicht Kurzschlüsse zwischen Frontkontakt und Absorber (6). Bei Dampfdepositionsverfahren wurde auch ein positiver Einfluss von Sauerstoff beobachtet (21). Das Herstellen einer dünnen und doch geschlossenen CdS-Schicht mit guten elektronischen Eigenschaften hängt vom Abscheidungsverfahren und der Wahl des TCOs ab.

CdTe wird unmittelbar auf die CdS-Schicht abgeschieden. Neben dem CSS-Verfahren werden dafür auch die folgenden Methoden verwendet:

1. Siebdruckverfahren: Mit einem Sieb wird eine Paste mit Cd- und Te-Pulver auf das Substrat aufgetragen. Die Bindemittel werden nach dem Trocknen entfernt und die Schicht wird bei etwa 700°C ausgeheizt (6).
2. Physikalische Gasphasendeposition (PVD): Bei diesem Vakuumverfahren werden die Ausgangsmaterialien Cd und Te oder CdTe in die Gasphase überführt und zum Substrat geleitet, wo sie sich wieder als CdTe abscheiden (6).
3. Weitere bekannte Methoden sind galvanische Abscheidung oder Sprühverfahren (6).

Das Aufbringen der CdTe-Schicht als absorbierendes Material in CdTe-Solarzellen hat eine große Bedeutung für die Solarzellenherstellung dieses Typs. Entsprechend intensiv werden Morphologie, Einfluss der Schichtdicke, Durchmischung mit der CdS-Fensterschicht und andere Eigenschaften untersucht. Beim heute oft genutzten CSS-Verfahren für die CdTe-Abscheidung haben Tiegeltemperatur, Substrattemperatur, Abstand zwischen Tiegel und Substrat sowie der Druck in der Kammer Einfluss auf die Aufdampfrate, die Korngröße und andere Schichteigenschaften (22; 23). Auch weitere Parameter wie zum Beispiel der Einfluss von Sauerstoff bei der Bedampfung sind von Bedeutung (24).

2.3.2.3 Aktivierung

Der Vorgang der Aktivierung ist zwar noch nicht vollständig verstanden, jedoch sorgt er für eine „Aktivierung des p-n-Übergangs“, das heißt für eine deutlichen Veränderung der Morphologie, Kristallstruktur und der elektronischen Eigenschaften der Zelle (18). Die Änderungen in der Morphologie machen sich in einem Kornwachstum und in einer Umorientierung der Kristallausrichtung bemerkbar (20). Es kommt jedoch auch vor, dass keiner dieser beiden Effekte beobachtet wird, was von der „thermochemischen“ Geschichte und der Ausgangskorngröße abhängen kann (6; 25). So ist keine Veränderung in der Korngröße zu beobachten, falls diese nach der Aufdampfung bereits im Bereich mehrerer Mikrometer lagen. Auch verschiedene TCOs bedingen eine Variation der Aktivierung (26).

Verschiedene Verfahren der Aktivierung werden verwendet. Immer kommt eine chlorhaltige Verbindung zum Einsatz. Bei der nasschemischen CdCl₂-Aktivierung wird in Methanol gelöstes CdCl₂ auf die Schicht gebracht und nach dem Eintrocknen bei etwa 400°C für 10-20min getempert (8). Es konnte gezeigt werden, dass für Substrate der Firma ANTEC Solar Energy GmbH ein 20-minütiger Tempersschritt optimal ist (27). Auch eine gasförmige CdCl₂-Aktivierung ist möglich (28). Eine weitere Form der gasförmigen Aktivierung basiert auf HCl-Gas und wird in (29) beschrieben.

Ein Effekt der Aktivierung ist die Durchmischung von CdTe und CdS am Heteroübergang zu einem CdTe_{1-x}S_x-Komplex. Die Gitterfehlpassung wird dabei reduziert und die Bandlücke des Absorbers verändert sich in diesem Bereich. Die Veränderung der Bandlücke hängt vom Schwefelanteil x in der Durchmischungszone ab und wird von folgender Gleichung beschrieben (6; 30):

$$E_g(x) = 2,4x + 1,51(1-x) - 1,8x(1-x).$$

Die Solarzelleneigenschaften hängen entscheidend von der Dicke dieser Mischphase ab. Dünne, feinkörnige CdS-Schichten können leicht vollständig in die CdTe-Schicht eindiffundieren, was die Solarzelleneigenschaften verschlechtern kann (31). Die Stärke der Durchmischung hängt von der Dauer und vor allem der Temperatur der Aktivierung ab, aber auch schon bei der Auftragung der CdTe-Schicht kommt es zur Durchmischung von CdS und CdTe (32).

2.3.2.4 Ätzen und Rückkontakt

Beim Aufbringen eines Rückkontaktes auf die CdTe-Schicht ergibt sich folgendes Problem: Metall-Halbleiter-Kontakte (Schottky-Kontakte) führen zu einer starken Bandverbiegung des Halbleitermaterials und stellen für die Majoritätsladungsträger eine Barriere dar (10). Um schwach dotierte p-Halbleiter zu kontaktieren, bedarf es eines Metalls mit hoher Austrittsarbeit ($>4,5\text{eV}$), das es kostengünstig nicht gibt. Alternativ kann die Oberfläche hochdotiert werden, was bei CdTe schwer möglich ist. Dotieratome diffundieren bevorzugt an den Korngrenzen des CdTe und schließen die Solarzelle kurz (18). In der Praxis werden verschiedene Methoden zur Kontaktierung angewandt. Dabei hat sich das Ätzen der Oberfläche als praktisch erwiesen, um Oxide zu entfernen und eine Te-Anreicherung der CdTe-Oberfläche zu erreichen, die stark p-dotiert ist und den Kontaktwiderstand signifikant verringert. Die am häufigsten verwendete Säure ist ein Salpetersäure-Phosphorsäure-Gemisch (NP), seltener auch Brom-Methanol-Lösungen (BM), deren Einsatz in (20) beschrieben wird. Nach dem NP-Ätzen kommt es zu einer sichtbaren Rekristallisation der Schichtoberfläche (33) und zu einer Oxidation der mit Tellur angereicherten Schicht (34). Das Ätzen kann die Schicht stark angreifen und im schlimmsten Fall zu Löchern im Absorber führen. Alternativen zum nassen Ätzen sind Trockenätzverfahren (Plasmaätzen) (35) oder Bedampfungsverfahren mit halogenhaltigen Gasen um eine tellurhaltige Oberfläche zu erhalten (36). Ein weiteres Verfahren zum Verbessern des Rückkontaktes ist das Aufbringen einer Zwischenschicht beziehungsweise eines Primärkontaktes aus einer kupferhaltigen oder tellurhaltigen Verbindung. Der Kupfermenge muss dabei genau dosiert werden, weil es bei Diffusion in die CdTe-Schicht leicht als Rekombinationszentrum wirkt und Kurzschlüsse an den Korngrenzen verursachen kann (8). Bei den Te-Verbindungen kommt vor allem Sb_2Te_3 (31; 37) zum Einsatz. Als sekundärer Rückkontakt kommen verschiedenen Materialien wie Gold, Molybdän, Nickel oder Graphitpasten in Frage (20). Für CdTe-Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden werden die verschiedenen Verfahren kombiniert angewendet.

Eine wichtige Frage bei der Rückkontaktbildung ist die Reduktion des sogenannten roll-over, der ein Abknicken der I-U-Kennlinie um den Schnittpunkt mit der Spannungsachse beschreibt und meist auf die Bildung einer gegengeschalteten Diode am Rückkontakt zurückgeführt wird (6). Durch Variation der Länge des Ätzens (38) oder geeignete Wahl des (primären) Rückkontaktes (20) kann der Effekt des roll-over minimiert werden.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Solarsimulator

Zur Erzeugung eines sonnenähnlichen Spektrums dient am Solarsimulator eine luftgekühlte Xenon-Höchstdrucklampe, die das AM1.5-Spektrum mit Hilfe eines Filtersystems sehr gut wiedergibt. Über ein regelbares Netzgerät wird die Lampe mit über 40A Lampenstrom versorgt. Die Datenaufnahme erfolgt am Rechner.

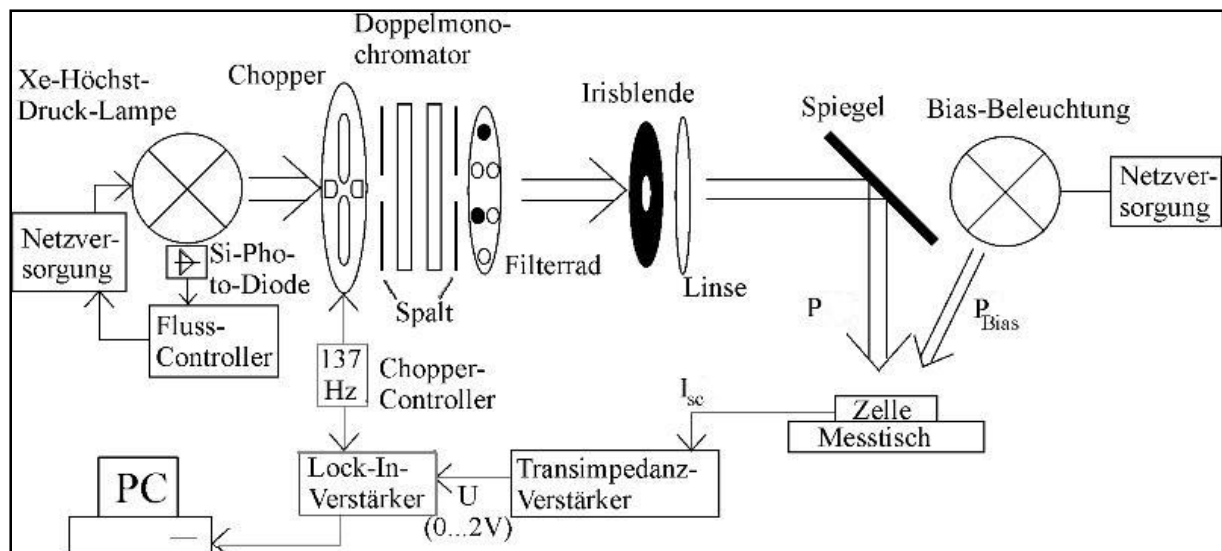
Die Kalibrierung des Solarsimulators erfolgt über eine Silizium-Kalibrierzelle mit einem definierten Strom bei AM1.5-Bestrahlung. Mit Hilfe einer Maske wird ein Teil der Kalibrierzelle homogen beleuchtet und der Lampenstrom derart geregelt, dass der gemessene generierte Kurzschlussstrom dem Wert entspricht, den der beleuchtete Teil der Kalibrierzelle unter AM1.5-Bedingungen liefern sollte. Die Position unter der Lampe, bei der diese Bedingungen erfüllt sind, wird mit einem Laserpointer markiert, so dass die zu messende Solarzelle später genau positioniert werden kann. Der Messtisch ist mit einer Wasserkühlung versehen, welche die Temperatur der Solarzellen auf etwa 25°C halten soll. Das Aufnehmen der I-U-Kennlinie erfolgt über eine 4-Punkt-Messung, welche wesentlich genauere Ergebnisse gestattet als eine 2-Punkt-Messung (39).

3.2 Externe Quanteneffizienz (EQE)

Das Verhältnis von Kurzschlussstrom zur eingestrahnten Leistung wird als spektrale Empfindlichkeit SR bezeichnet. Das Verhältnis der Anzahl der Elektronen, die zum Leitungsstrom genutzt werden N_{El} , zur Anzahl der insgesamt eingestrahnten Photonen N_{ph} , wird als externe Quanteneffizienz EQE bezeichnet. Mathematisch ausgedrückt heißt das:

$$\frac{I_{SC}}{P_{Licht}} = \frac{N_{El}}{N_{ph}} \cdot \frac{e}{h\nu} = EQE \cdot \frac{e}{h\nu} = SR.$$

Der Messplatz zur Messung von externer Quanteneffizienz und spektraler Empfindlichkeit ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Aus einer Lichtquelle (Xenonlampe), die mit einem konstanten Lichtfluss betrieben wird, tritt Licht aus, das von einem Chopper (im Versuch mit einer Frequenz von 137 Hz) moduliert wird. In einem Doppelmonochromator (2 Cornerstone 130 Monochromatoren) mit einer Auflösung von bis zu einem Nanometer wird es über ein Gittersystem monochromatisiert. Über einen Filter, eine Irisblende, eine Kollimatorlinse und einen Ablenkspiegel trifft es auf die Messzelle. Diese kann zusätzlich mit einer Bias-Halogen-Lampe beleuchtet werden. Das Messsignal wird über einen I-U-Wandler an einen Lock-In-Verstärker weitergegeben, der auch mit dem Chopper verbunden ist und somit das codierte Signal wieder herausfiltern kann. Die Datenerfassung und -auswertung erfolgt rechnergesteuert.



3.4 Röntgenbeugung (XRD)

Es existieren verschiedene Verfahren der Röntgenbeugung zur Untersuchung von Kristallstrukturen. Alle Verfahren benutzen die Bragg-Gleichung (11)

$$2d_{hkl}\sin\vartheta=n\lambda.$$

Dabei ist ϑ der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene, n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge und d_{hkl} die Gitterkonstante. Der Index hkl bezeichnet die Millerschen Indizes, welche bestimmte Netzebenen beschreiben. Durch die Bragg-Gleichung werden jedoch nur die Richtungen beschrieben, in die die gebeugten Röntgenstrahlen ausgesandt werden. Um Aussagen über die Intensität der Reflexe zu gewinnen, benutzt man den Strukturfaktor F_{hkl} , der proportional zur Intensität des gebeugten Röntgenstrahls ist (11):

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}.$$

Dabei ist i die Anzahl der Basisatome mit den Koordinaten x_i, y_i, z_i und f_i der atomare Streufaktor des i -ten Basisatoms. In erster Ordnung ($n=1$) wäre also für eine Struktur mit $x_1=y_1=z_1=0$ und $x_2=y_2=z_2=1/2$ (Cäsiumchloridstruktur) und einer geraden Summe der Millerschen Indizes $F_{hkl}=f_1+f_2$. Für eine ungerade Summe der Millerschen Indizes wäre der Strukturfaktor entsprechend $F_{hkl}=f_1-f_2$. Der Netzebenenabstand hängt mit den Millerschen Indizes wie folgt zusammen:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{h}\vec{b}_1 + \vec{k}\vec{b}_2 + \vec{l}\vec{b}_3|},$$

wobei der Vektor $\vec{g} = \vec{h}\vec{b}_1 + \vec{k}\vec{b}_2 + \vec{l}\vec{b}_3$ des reziproken Gitters (11) senkrecht auf den Netzebenen des Kristallgitters mit den Millerschen Indizes (hkl) steht (11).

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Optik und Quantenelektronik (IOQ) wurden XRD-Messungen an einer URD 65 Röntgenröhre mit RAYFLEX-Analyse-Software nach dem Drehkristallverfahren durchgeführt. Das Auswerten der XRD-Spektren erfolgte mit einem Rietveld-Analyse-Programm.

3.5 Mikroskopie

Für mikroskopische Aufnahmen stehen dem IFK ein Zeiss Veritekt 3 Rasterkraftmikroskop (AFM) mit entsprechender Auswertungssoftware sowie ein JEOL JSM 6490 Rasterelektronenmikroskop mit LaB₆-Kathode, Sekundär- und Rückstreuelektronendetektor (REM) sowie einem EDX-Detektor zur Verfügung.

4 Experimente und Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Experimente vorgestellt die im Verlaufe der Arbeit durchgeführt wurden und die Ergebnisse dargestellt, die sich aus den Experimenten ergaben. Zunächst wird der am IFK verwendete Prozess zur Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen ausführlich beschrieben. Dabei wird auf die typischen Prozessparameter eingegangen, die für diese Arbeit als Referenzparameter dienen, und beschrieben, welchen Einfluss diese Parameter auf die daraus hergestellten Solarzellen haben.

Anschließend werden die für diese Arbeit verwendeten Glassubstrate vorgestellt. Sie unterscheiden sich in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung (Borosilikatglas oder Kalknatronglas), ihre Dicke (2-4mm) und ihre Beschichtung mit einem transparenten leitfähigen Oxid (ITO oder FTO). Die Glas/TCO-Kombinationen zeigen nicht nur unterschiedliche Transmissionseigenschaften und Flächenwiderstände, sondern beeinflussen auch das Wachstumsverhalten von Schichten, die auf die Substrate aufgedampft werden. Ziel soll es sein, das Substrat zu finden, auf dem Solarzellen mit einem möglichst hohen Wirkungsgrad prozessiert werden können. Dafür wird zunächst der Einfluss des Substrats auf die Morphologie von CdS- und CdTe-Schichten mit AFM, REM und Dektak untersucht werden. Die Eigenschaften von Solarzellen (Leerlaufspannung, Kurzschlussstromdichte, Serien- und Parallelwiderstand, Füllfaktor, Wirkungsgrad, externe Quanteneffizienz) die auf unterschiedlichen Substraten hergestellt wurden, werden mit dem Solarsimulator und am EQE-Messplatz untersucht. Nachdem ein optimales Glas/TCO-System gefunden wurde, wird der Referenzprozess variiert. Dabei werden die Parameter bei der CdTe-Aufdampfung und bei der Aktivierung auf das entsprechende Glassubstrat angepasst und der Einfluss der Veränderung auf die Schichtmorphologie und die Solarzelleneigenschaften untersucht. Um den Wirkungsgrad weiter zu erhöhen werden schließlich für das Glas/TCO-System bei optimierten Herstellungsparametern die Schichtdicken von CdS und CdTe und die Aktivierung für verschiedene Schichtdicken variiert und der Einfluss auf die Solarzelleneigenschaften untersucht.

4.1 Herstellung der Solarzellen am Institut für Festkörperphysik

Am Institut für Festkörperphysik (IFK) wurde eine eigene baseline zur Herstellung von CdTe-Solarzellen in einem „Batch-Prozess“ in Anlehnung an einen Industrieprozess (40) aufgebaut. Das bedeutet, dass im Gegensatz zu einem „Inline-Prozess“ jeder Schritt der Herstellung in einer separaten Anlage erfolgt. Der Vorteil besteht darin, dass somit auch jeder Prozessschritt separat untersucht werden kann. Nachteil dieses Prozesses ist der wiederholte Kontakt der Schichten mit Luft (führt zu Oberflächenoxidation und Staubablagerung). Die Apparate zur Herstellung der Solarzellen sowie die typischen Prozessparameter werden im Folgenden beschrieben (siehe auch (41)).

4.1.1 Substrat und TCO

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf verschiedene leitfähig beschichtete Glassubstrate untersucht. Die Standardgröße dieser Substrate beträgt 10x10cm². Zu Beginn der Arbeit wurde standardmäßig Kalknatronglas von 4mm Dicke verwendet, das mit einer etwa 250nm dicken Schicht aus ITO sowie einer etwa 20nm dicken Schicht aus intrinsischem Zinnoxid als Diffusionsbarriere beschichtet ist (30). Diese Gläser wurden von der Firma ANTEC Solar Energy GmbH zur Verfügung gestellt und werden im Folgenden als Antecfloatglas bezeichnet. Die gleiche TCO-Schicht stand auf Borosilikatglas zur Verfügung. Als Alternative diente ein TCO aus fluordotiertem Zinnoxid (FTO) auf Kalknatronglas verschiedener Dicken und Schichtwiderstände der RWE Schott Solar GmbH. Diese weisen eine bestimmte „Milchigkeit“ (Haze-Wert) auf, welche den optischen Weg des einfallenden Lichts verlängert und die Absorptionswahrscheinlichkeit erhöht, was geringere Absorberdicken erlaubt (39). Die Eigenschaften der verschiedenen Glas/TCO-Kombinationen sind in folgender Tabelle dargestellt:

Bezeichnung	Glas	TCO	Haze-Wert	Dicke	Flächenwiderstand
Antecfloat	Kalknatron	ITO/i-SnO ₂	-	4mm	9,3Ω/□
Borofloat	Borofloat	ITO/i-SnO ₂	-	2mm	8,5Ω/□
TEC-7	Kalknatron	FTO	3-5%	3mm	7,0Ω/□
TEC-8	Kalknatron	FTO	8-10%	2,3mm	7,6Ω/□
AFG	Kalknatron	FTO	12-16%	3,2mm	15,4Ω/□

Tabelle 4.1: Eigenschaften der zur Schichtherstellung verwendeten Substratgläser (39)

In (39) wird gezeigt, dass die Transmission der Glassubstrate mit ITO-Beschichtung zwischen 300nm und 600nm höher ist als bei den FTO-beschichteten Glassubstraten. Für höhere Wellenlängen (>600nm) lässt jedoch die Transmission des Antecfloatglases stark nach. Alle FTO-beschichteten Glassubstrate und das Borofloatglas zeigen eine gleichmäßige Transmission von mehr als 70% zwischen 400nm und 900nm (39).

Die Reinigung der Substratgläser erfolgte in mehreren Schritten. Nach Abwaschen mit einer Tensidlösung wurden die quadratischen Substratgläser von knapp 10cm Kantenlänge zunächst für einige Minuten in Ethanol in ein Ultraschallbad gelegt. Anschließend wurden Lösungsmittelreste in destilliertem Wasser im Ultraschallbad abgespült. Zum Schluss wurden die Gläser mit trockenem Stickstoff abgeblasen. Verunreinigungen können im Verlaufe der weiteren Prozessierung zu pinholes (kleinen Löchern, die Kurzschlüsse verursachen) in der Schicht führen, eine gründliche Reinigung ist daher sehr wichtig (42).

4.1.2 CdS- und CdTe-Bedampfung

Die Bedampfung der gereinigten Glassubstrate erfolgt in zwei baugleichen Bedampfungsanlagen (Abbildung 4.1a) nach dem CSS-Verfahren (Abbildung 4.1b). Die Bedampfungsanlagen sind würfelförmige, wassergekühlte Vakuumkammern mit etwa 50cm Kantenlänge, in der sich Tiegel mit CdTe- beziehungsweise CdS-Granulat (Abbildung 4.2) befinden. Die Vakuumkammer wird von einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe auf einen Enddruck im Bereich von 10^{-7} mbar abgepumpt. Substrathalter und Tiegel sind über eine Rechnersteuerung separat heizbar. Von außen können Tiegel und Substrat durch einen Shutter aus Molybdänblech voneinander getrennt werden. Das im Tiegel bis auf Temperaturen von 700°C erhitzte Granulat sublimiert und dampft durch eine Lochmaske auf das etwa 1,5cm entfernte Substratglas, wo es sich stöchiometrisch zu einer CdS- beziehungsweise CdTe-Schicht abscheidet.

Der Aufdampfprozess hängt empfindlich von den Temperaturen von Tiegel und Substrathalter ab. Die Substrattemperatur bestimmt maßgeblich Korngröße, Schichtmorphologie und Kristallwachstum (6). Typische Temperaturen bei der CdS-Bedampfung sind 680°C für den Tiegel und 500°C für den Substrathalter. Bei einer Bedampfungsdauer von 120s ergeben sich auf Antecfloatglas Schichtdicken von etwa 120nm. Bei der CdTe-Bedampfung wird der Tiegel typischerweise auf 660°C und der Substrathalter auf 450°C geheizt. Bei einer Bedampfungszeit von 150s ergeben sich Schichtdicken von etwa 8µm. Während der Bedampfung steigt der Druck in der Kammer von etwa 10^{-7} mbar auf 10^{-5} mbar an. Außerdem ist zu beachten, dass der Substrathalter die Solltemperatur aufgrund der niedrigeren eingestellten Endtemperatur und der geringeren Wärmekapazität wesentlich früher erreicht als der Tiegel. Einerseits ist somit gewährleistet, dass das Substrat die angegebene Temperatur tatsächlich erreicht, andererseits kommt es bei den benutzten relativ hohen Substrattemperaturen auch wieder zu einer Abdampftrate. Da die verwendeten Substrate Dicken zwischen 2mm und 4mm haben, sind auch die Wärmekapazitäten verschieden, was während des Aufdampfprozesses zu beachten ist. Unterschiedliche TCOs haben einen Einfluss auf das Wachstumsverhalten der CdS-Körner sowie auf das Wachstumsverhalten der CdTe-Schicht und das Verhalten der Schichten bei der CdCl_2 -Aktivierung (26; 19).



Abbildung 4.1a: links – die baugleichen CSS-Bedampfungsanlagen mit Steuerschränken (links CdTe, rechts CdS)
rechts – Innenansicht einer der CSS-Bedampfungsanlagen

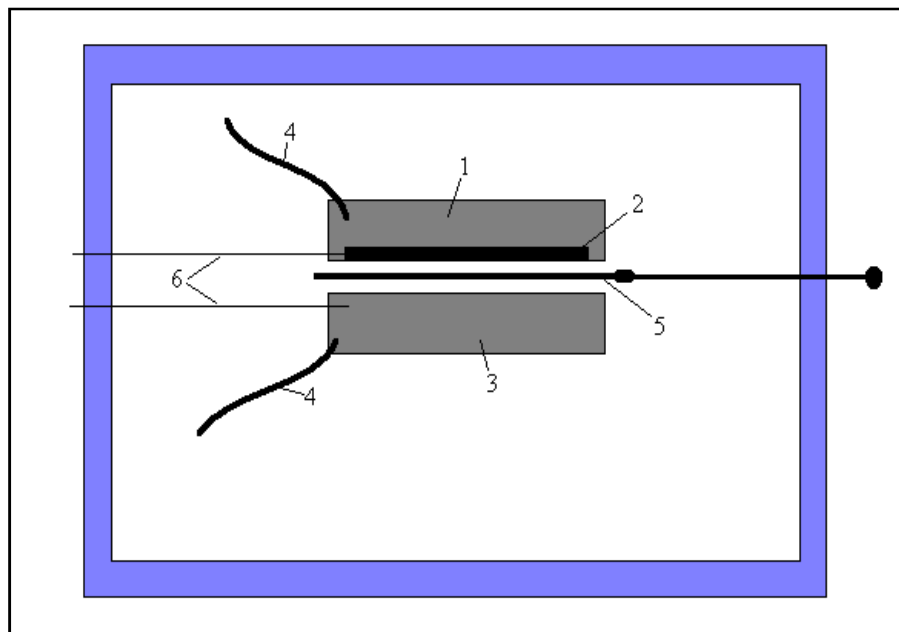


Abbildung 4.1b: **Prinzip der CSS-Bedampfungseinheit:** 1 – Substrathalter; 2 - etwa 12x12cm² große Haltevorrichtung für Glassubstrate von etwa 10x10cm² Größe; 3 – Tiegel mit CdTe-/CdS-Granulat; 4 – Heizdrähte mit Rechneransteuerung; 5 – Shutter; 6 – Thermoelemente



Abbildung 4.2: CdS- (links) und CdTe-Granulat (rechts) in den entsprechenden Tiegelgefäßen

Tiegel und Substrathalter werden in beiden CSS-Kammern vor jedem Bedampfungsvorgang für eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 150°C vorgeheizt. Anschließend wird die Solltemperatur für den Bedampfungsvorgang eingestellt. 2,5°C unterhalb der Solltemperatur wird der Shutter geöffnet, womit der Aufdampfprozess beginnt. Mit dem Schließen des Shutters wird die Bedampfung beendet. Die Temperaturen am Substrathalter und am Tiegel, sowie der Druck in der Kammer und die Heizleistung werden vom Rechner protokolliert. Nach einer mehrstündigen Abkühlphase der Substrate können die Kammern mit Stickstoff belüftet und die fertigen Schichten ausgebaut werden.

4.1.3 Aktivierung

Die Aktivierung kann am IFK entweder mit einem HCl-Luft-Gemisch erfolgen oder auch nasschemisch durch Verwendung einer CdCl_2 -Lösung in Methanol. In dieser Arbeit wurde ausschließlich das nasschemische Verfahren mit einer gesättigten CdCl_2 -Lösung verwendet.

Dabei wird die Lösung auf die unbehandelte CdTe-Schicht getropft, so dass die Lösung einen geschlossenen Film bildet. Nach mehreren Minuten verdunstet das Methanol und eine Schicht von CdCl_2 -Kristalliten bleibt auf der Schicht zurück. Die Schichten werden anschließend getempert. Der Temperofen wird standardmäßig auf eine Solltemperatur von 380°C eingestellt. 20 Minuten nachdem er eine Temperatur von 360°C erreicht wird der Ofen wieder abgeschaltet. Die Solltemperatur von 380°C erreicht der Ofen dabei erst etwa 5 Minuten vor der Abschaltung. Diese und andere in dieser Arbeit verwendeten Heizkurven des Aktivierungsofens sind in Anhang B dargestellt. Damit die Probe nach dem Temperprozess schnell abkühlt, wird der Ofen geöffnet. Der Prozess findet unter einem Abzug statt, da CdCl_2 giftig ist. Zum Schluss werden CdCl_2 -Rückstände mit Methanol im Ultraschallbad von der Probe entfernt.

4.1.4 Ätzen, Rückkontakt und Kontaktierung

Nach der Aktivierung erfolgt zur Erzeugung einer mit Tellur angereicherten Oberfläche ein Ätzschritt. Dies ist erforderlich, um eine bessere Verbindung zum Rückkontaktmaterial zu schaffen. Für das Ätzen wird eine sogenannte NP-Säure verwendet, die aus 65%iger Salpetersäure HNO_3 , 85%-iger Orthophosphorsäure H_3PO_4 und destilliertem Wasser im Verhältnis 1:70:29 besteht (33). Die Salpetersäure löst während des Ätzprozesses Kadmiumionen aus der Oberfläche heraus, die Orthophosphorsäure verringert den pH-Wert und löst Tellurdioxid. Die zurückbleibende tellurangereicherte Schicht ist p^+ -dotiert und nach einer Ätzdauer von einer Minute etwa 100nm dick (20). Dabei erfolgt der Ätzvorgang bevorzugt entlang der Korngrenzen. Zu dünne Schichten oder zu langes Ätzen verursachen aufgrund der aggressiven Säure daher leicht Kurzschlüsse zwischen Rückkontakt und Frontkontakt und sollten vermieden werden (20). Die Ätzdauer kann stark variieren und hängt wahrscheinlich vom Grad der Oxidation der CdTe-Oberfläche und der Temperatur der Säure ab. Für gewöhnlich bilden sich nach 15-25s Bläschen an der Oberfläche (aufgrund der Bildung von Stickoxiden) was den Beginn der erwünschten chemischen Reaktion optisch beobachtbar macht. Ist die Oberfläche vollständig mit Bläschen bedeckt (nach 30s-60s) wird der Ätzschritt beendet, indem die Probe in destilliertem Wasser zunächst gespült und anschließend im Ultraschallbad vollständig von den Säurerückständen gereinigt wird. Es setzt beinahe sofort eine nicht erwünschte Oxidation der Oberfläche ein (34), so dass die Probe möglichst schnell mit einem geeigneten Rückkontakt versehen oder in einer nicht reaktiven Flüssigkeit wie Methanol aufbewahrt werden sollte. Die Rekristallisation der Te-Oberfläche ist im Fall der Aufbewahrung in Methanol sehr gut zu beobachten, wenn sich die Farbe der Probenoberfläche nach mehreren Minuten von einem fleckigen Dunkelgrau in ein homogenes Hellgrau ändert.

Alternativ kann das Ätzen auch mit einer Brom-Methanol-Lösung erfolgen (BM-Ätzen). Das Verzicht auf nasses Ätzen und eine entsprechende Oberflächenbehandlung in einem Plasma ist in einer Sputteranlage ebenfalls möglich (Glimmen). In derselben Sputteranlage wird bei einer Leistung von 500W und einem Argondruck von $8 \cdot 10^{-3}$ mbar unter Argondurchfluss ein Molybdän-Rückkontakt aufgebracht. Bei einer Sputterdauer von 20min wird die Mo-Schicht etwa 750nm dick.

Während das Aufdampfen der CdS- und CdTe-Schicht noch auf den etwa $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Glassubstraten erfolgt, werden diese für die weiteren Prozessierungsschritte in 16 kleinere Proben von etwa $2,4 \times 2,4 \text{ cm}^2$ Größe zerschnitten. Die Bezeichnung der einzelnen Proben ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

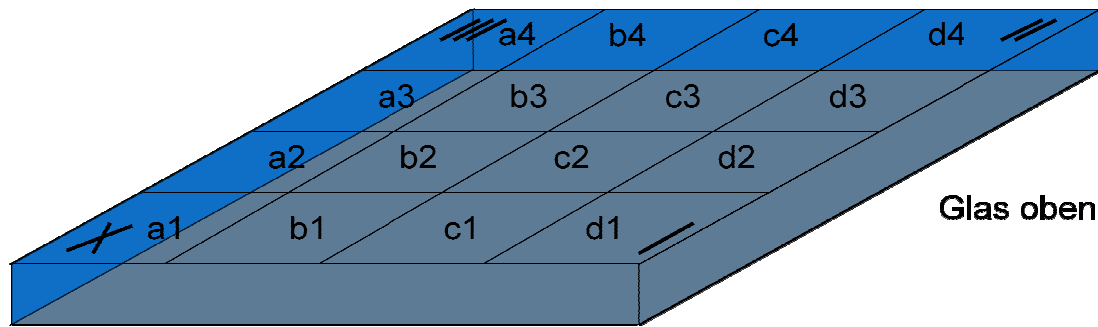


Abbildung 4.3: Beschriftung der 16 Einzelproben von der Glasseite aus betrachtet

Das Glas wird in jeder Ecke mit den Symbolen X, I, II und III versehen, entsprechend werden die Koordinaten mit einem Diamantschneider auf die Glasseite jeder Probe geschrieben um sie voneinander unterscheiden zu können und um später eindeutig identifizieren zu können, woher die Probe aus dem Glassubstrat stammt.

Ist der Mo-Rückkontakt aufgebracht, wird die Probe mit einem Skalpell zunächst in Teilbereiche von 0,5-1,5cm² unterteilt, um einerseits eventuelle Kurzschlüsse zu isolieren und andererseits eine bessere Statistik bei der Auswertung der Solarzelleneigenschaften zu gewinnen. Der Frontkontakt wird ebenfalls mit einem Skalpell freigelegt, indem Rückkontakt, Absorberschicht und Fensterschicht abgekratzt werden. Sind Teilbereiche kurzgeschlossen, was durch Messung des Widerstandes zwischen Frontkontakt und Rückkontakt mit einem Digitalmultimeter schnell herausgefunden werden kann, werden die kurzgeschlossenen Teilbereiche wiederum in kleinere Abschnitte unterteilt um die Kurzschlüsse weiter zu isolieren. Die endgültige Kontaktierung der Solarzelle erfolgt mit verzinnemtem Kupferklebeband, das auf den Rückkontakt der einzelnen Bereiche und den Frontkontakt geklebt wird. Am Frontkontakt wird zusätzlich eine dünne Indiumschicht aufgelötet, bevor das Kupferband mit dem heißen LötKolben aufgedrückt wird, um einen optimalen Kontakt zu erreichen. Die Messungen an der Zelle erfolgen mit Messspitzen, welche auf das Kupferband aufgesetzt werden.

4.2 Untersuchung alternativer Glassubstrate

Grundlegende Eigenschaften der zu untersuchenden Glassubstrate wurden bereits in Abschnitt 4.1.1 genannt. Aus der Literatur (26; 19) ist bekannt, dass das TCO einen entscheidenden Einfluss auf das Wachstum der CdS-Schicht hat. Wie dieser sich im Falle der am IFK benutzten Glas/TCO-Substrate bemerkbar macht, wird im Folgenden anhand von Untersuchungen der CdS-Schicht bezüglich Schichtdicke und Schichtmorphologie untersucht werden dargestellt.

4.2.1 Untersuchungen an CdS-Schichten

Auf verschiedenen Substraten wurde unter nahezu identischen Bedingungen eine CdS-Schicht aufgedampft (Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5). Folgende Substrate wurden verwendet:

Probenbezeichnung	Glas	Dicke des Glases	TCO
C55	Borofloat	2mm	ITO/ i-SnO ₂
C56	Antecfloat	4mm	ITO/ i-SnO ₂
C57	TEC-7	3mm	FTO
C58	TEC-8	2,3mm	FTO
C59	AFG	3,2mm	FTO

Tabelle 4.2: Eigenschaften der verwendeten Substrate

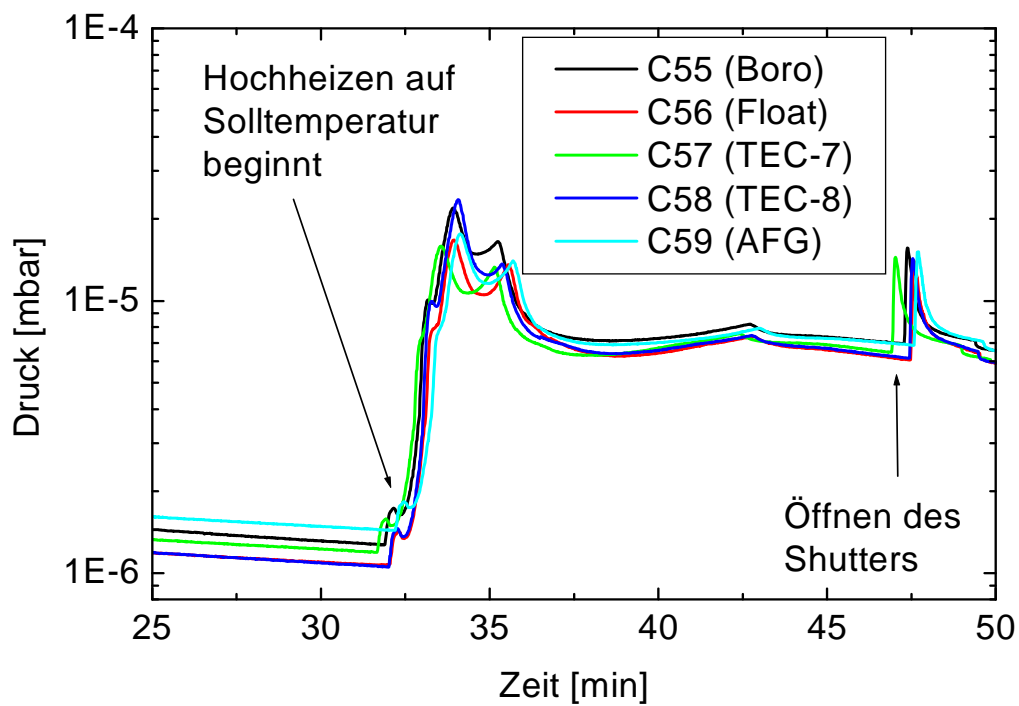


Abbildung 4.4: Druckverlauf in der CSS-Anlage bei der CdS-Bedampfung; Das Hochheizen auf die Solltemperatur beginnt nach einem etwa 30 Minuten Vorheizen

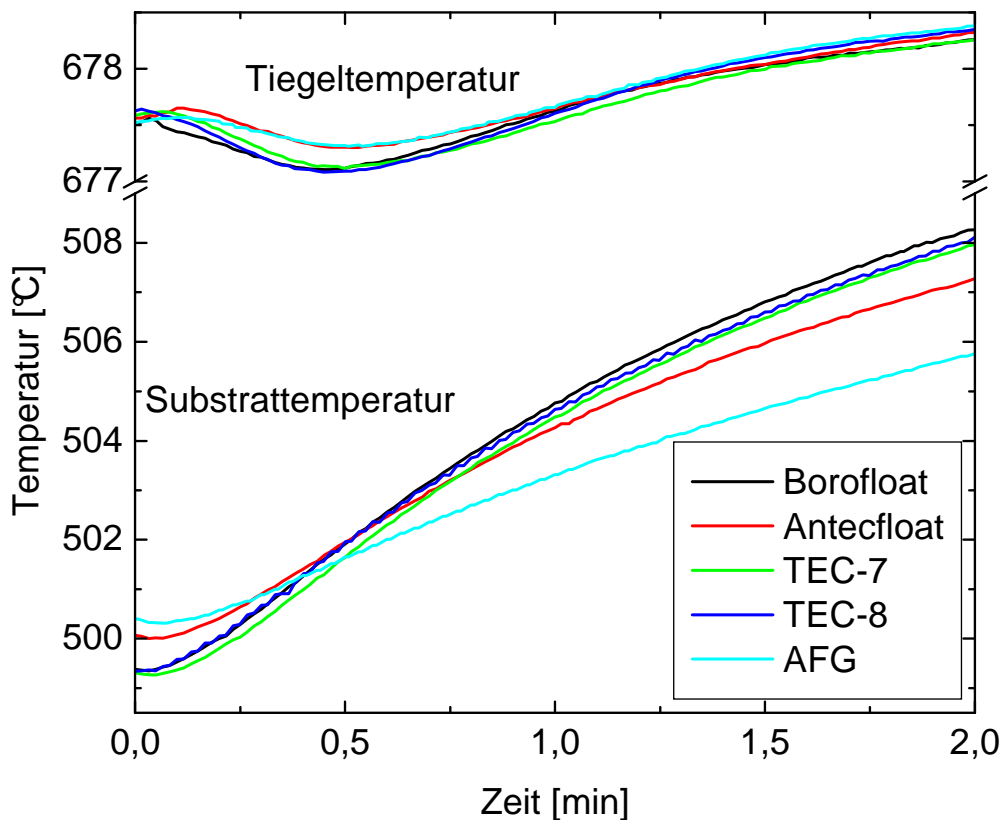


Abbildung 4.5: Temperaturverlauf während der CdS-Bedampfung für die Proben C55 (Borofloatglas), C56 (Antecfloatglas), C57 (TEC-7-Glas), C58 (TEC-8-Glas), C59 (AFG-Glas)

Die Bedampfung startete nach 30 minütigem Vorheizen von Tiegel und Substrathalter bei 150°C. In Abbildung 4.4 ist der Beginn des Heizvorgangs (Tiegel auf 680°C, Substrathalter auf 500°C) deutlich in einem Ansteigen des Druckes um eine Größenordnung zu sehen (von $1\text{-}2\cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ auf $\approx 2\cdot 10^{-5}\text{ mbar}$). Das Öffnen des Shutters, und damit der Beginn des Bedampfungs Vorganges, ist am zweiten starken Anstieg des Druckes bei etwa 47 Minuten zu erkennen. In Abbildung 4.5 ist deutlich zu sehen, dass auch die Temperaturen sowohl des Substrats als auch des Tiegels während aller Bedampfungs vorgänge nahezu identisch waren.

Die Schichtdicken der für eine Dauer von 2 Minuten bedampften CdS-Schicht wurden gemessen. Die Präparation erfolgte zunächst durch das Einritzen mit einem Skalpell in die Schicht. Die Tiefe des entstandenen Grabens wurde am Dektak gemessen. Alternativ wurde ein Teil der Schicht mit einem säureresistenten Harz abgedeckt, während der Rest der Schicht mit 6%iger Salzsäure entfernt wurde. Nach dem Entfernen des Harzes mit Dichlormethan konnte die Höhe der entstandenen Kante ebenfalls am Dektak gemessen werden, was jedoch die gleichen Schichtdicken ergab. In Abbildung 4.6a/b sind die Ergebnisse der Dektak-Messung einiger CdS-Schichten dargestellt. Dabei wurde die Tiefe der Gräben durch eine Anpassung mit einer Stufenfunktion ermittelt. Die Schicht auf TEC-8-Glas (Abbildung 4.6b) ist nicht nur deutlich dünner, sondern auch wesentlich rauer aufgewachsen.

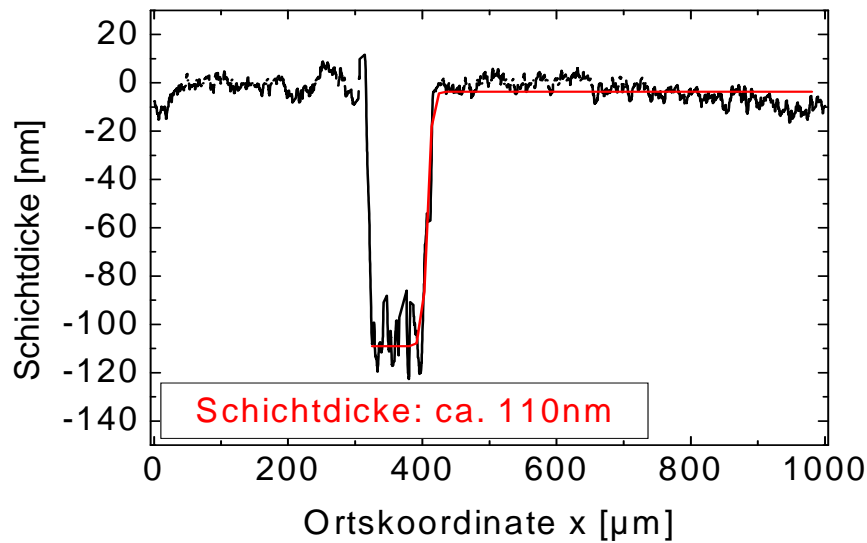


Abbildung 4.6a: Schichtdickenmessung der Probe C56b3 (Antecfloatglas/ITO), schwarz: Oberflächenprofil, rot: Fitfunktion

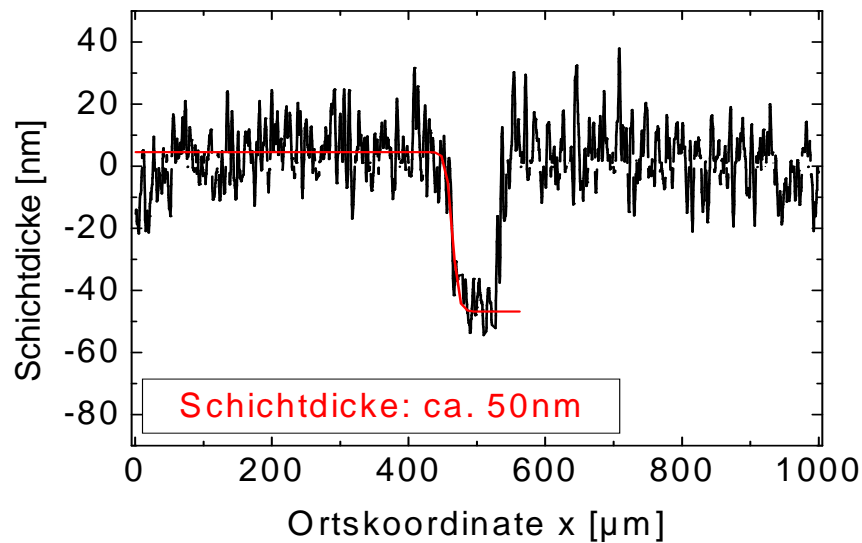


Abbildung 4.6b: Schichtdickenmessung der Probe C58b3 (TEC-8-Glas/FTO), schwarz: Oberflächenprofil, rot: Fitfunktion

Die Schichtdickenmessung für die CdS-Schicht auf Borofloatglas ergab ebenfalls etwa 110nm, während die Messungen für TEC-7- und AFG-Glas etwa 60nm ergaben. Anhand der Profile ist auch die deutlich höhere Rauigkeit der auf FTO abgeschiedenen CdS-Schichten zu sehen. Die Rauigkeit konnte mithilfe des Rasterkraftmikroskops topografisch dargestellt werden. Die Aufnahmen der CdS-Oberflächen werden in Abbildung 4.7a-e gezeigt.

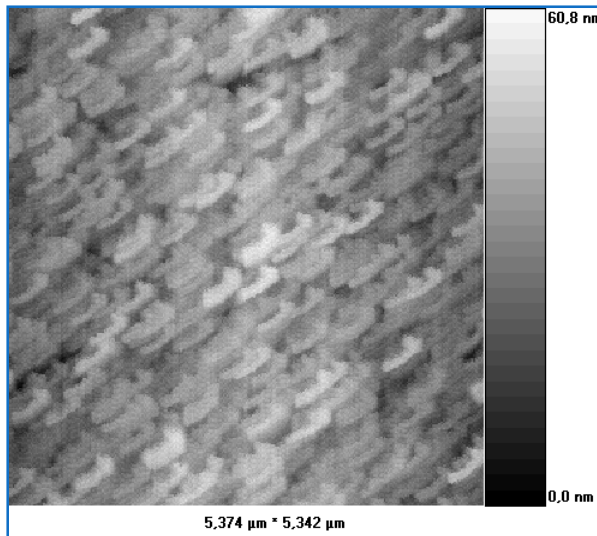


Abbildung 4.7a: C55 (CdS/ITO/Borofloatglas)

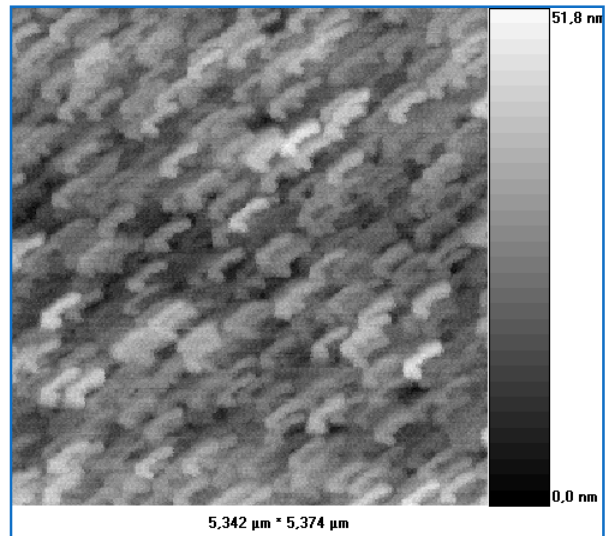


Abbildung 4.7b: C56 (CdS/ITO/Antecfloatglas)

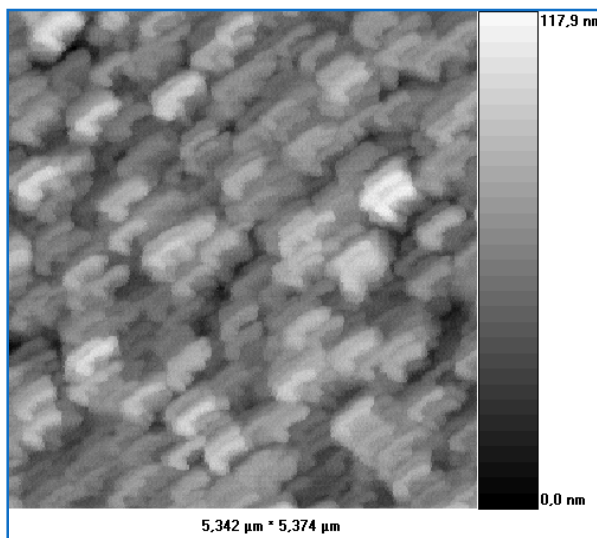


Abbildung 4.7c: C57 (CdS/FTO/TEC-7)

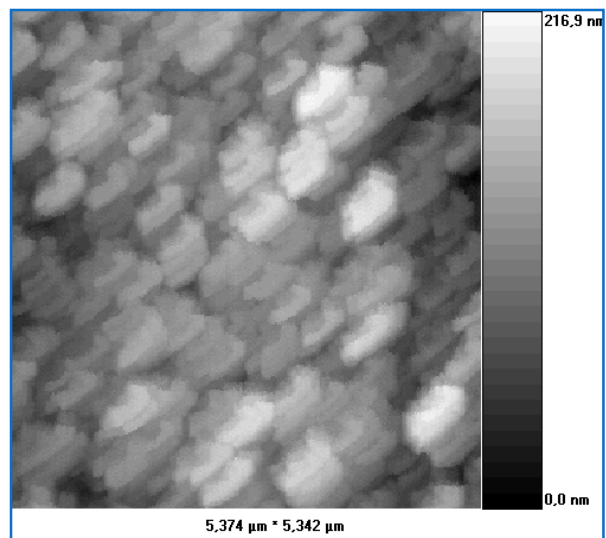


Abbildung 4.7d: C58 (CdS/FTO/TEC-8)

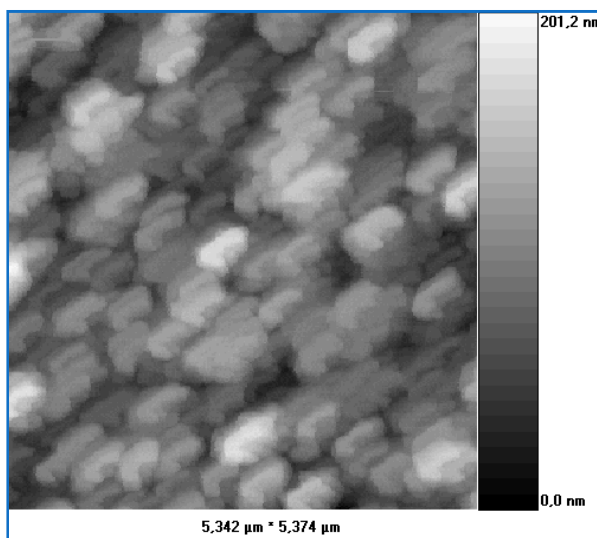


Abbildung 4.7e: C59 (CdS/FTO/AFG)

Abbildung 4.7: AFM-Aufnahmen von

- a) C55: CdS/ITO/Borofloatglas,
- b) C56: CdS/ITO/Antecfloatglas,
- c) C57: CdS/FTO/TEC-7-Glas,
- d) C58: CdS/FTO/TEC-8-Glas,
- e) C59: CdS/FTO/AFG-Glas.

Auch auf den AFM-Bildern ist zu sehen, dass die Rauigkeit bei den auf FTO abgeschiedenen Schichten deutlich höher ist und die Körner ebenfalls viel größer sind. Die länglich wirkenden Körner auf der ITO-Schicht sind etwa 400x100nm groß. Diese ungewöhnliche Form lässt auf Messfehler schließen. Eine Abschätzung der absoluten Korngröße ist daher an dieser Stelle nicht sinnvoll. Außerdem sind auf allen Schichten kleinere Löcher zu erkennen. Mit der Auswertungssoftware des Rasterkraftmikroskops war es schließlich möglich, die Oberflächenrauigkeit der Schichten berechnen zu lassen. Tabelle 4.3 zeigt das Ergebnis.

Zelle	Substratglas	TCO	Schichtdicke	Mittenrauwert
C55a3	Borofloat	ITO	110nm	(6,4±1,6)nm
C56a3	Antecfloat	ITO	110nm	(5,9±0,9)nm
C57a3	TEC-7	FTO	50nm	(13,0±1,9)nm
C58a3	TEC-8	FTO	50nm	(20,0±2,9)nm
C59a3	AFG	FTO	55nm	(23,8±3,5)nm

Tabelle 4.3: berechneter Mittenrauwert der CdS-Schichten auf verschiedenem Glas/TCO-Untergrund

Um die Oberflächenstruktur genau zu untersuchen, wurden die Oberflächen schließlich mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die geringen Korngrößen und vor allem die glatte Struktur auf dem ITO machten es jedoch schwer, das Mikroskop auf die Oberflächen zu fokussieren. Die erhaltenen Bilder stellen den Unterschied in den Korngrößen und der Rauigkeit dennoch sehr gut dar, wie in Abbildung 4.8a-e gezeigt wird.

Bei den REM-Aufnahmen wird am deutlichsten, welchen Einfluss das TCO auf die Morphologie der CdS-Schicht hat. Auf ITO wachsen etwa 100nm große Körner auf, die sehr dicht gepackt sind und vor allem auf dem Antecfloatglas mit ITO eine sehr glatte Schicht bilden. Vereinzelt sind auch Löcher in der Schicht zu sehen. Ganz anders sieht die Schichtmorphologie auf den FTO-beschichteten Gläsern aus. Romeo schreibt in (26), dass die CdS-Körner auf FTO größer und inhomogener aufwachsen, sich dabei jedoch der TCO-Struktur anpassen (für die CdS-Abscheidung wurden das CBD-Verfahren und High-Vacuum-Evaporation (HVE) verwendet). Diese Ergebnisse konnten mit dem CSS-Verfahren teilweise bestätigt werden. Wie die REM-Aufnahmen zeigen, sind die CdS-Körner auf FTO ein wenig größer als auf ITO, bilden dafür aber Cluster (die unter dem AFM wie ganze Körner wirkten), wie vor allem bei Probe C58 und C59 deutlich zu sehen ist. Hier sind im Vergleich zu Probe C57 auch mehr Löcher in der Schicht zu sehen. Aufgrund der Korngrößen von etwa 100nm kann davon ausgegangen werden, dass bei Schichtdicken, die der Korngröße entsprechen, nur eine einzige Kornschicht auf dem TCO aufgewachsen ist.

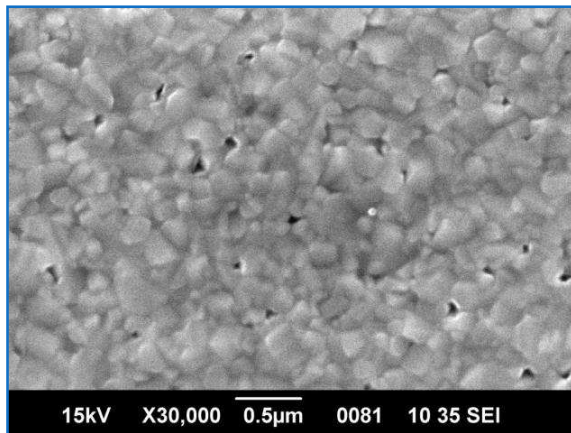


Abbildung 4.8a: CdS-Schicht C55
(CdS/ITO/Borofloatglas)

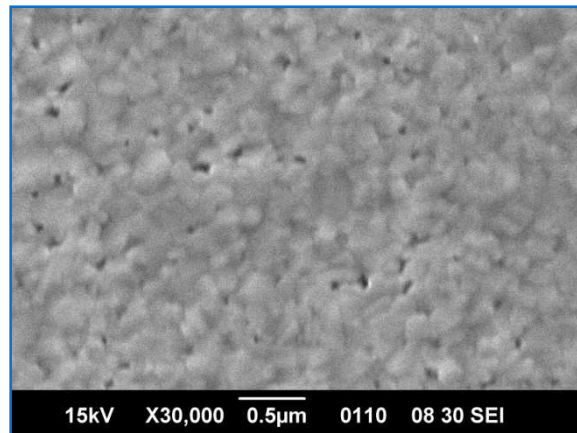


Abbildung 4.8b: CdS-Schicht C56
(CdS/ITO/Antecfloatglas)

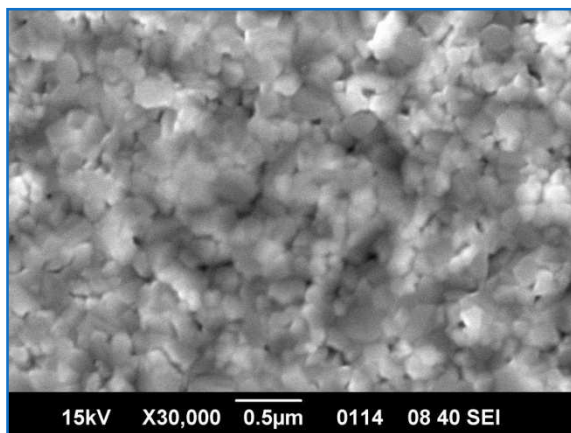


Abbildung 4.8c: CdS-Schicht C57
(CdS/FTO/TEC-7)

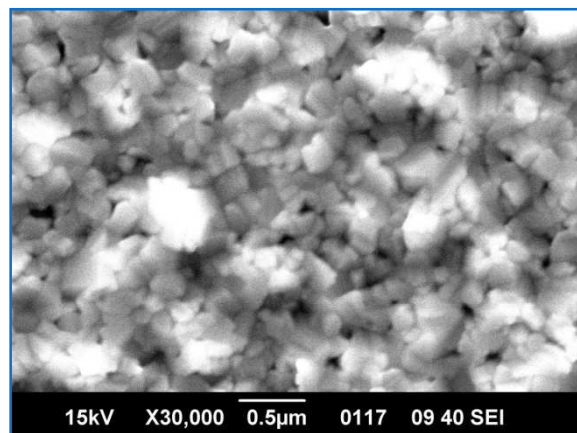


Abbildung 4.8d: CdS-Schicht
C58 (CdS/FTO/TEC-8)

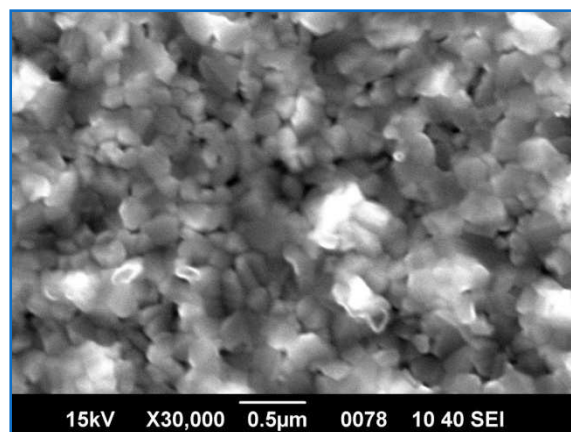


Abbildung 4.8e: CdS-Schicht C59 (CdS/FTO/AFG)

Die Informationen unter dem Bild geben (von links nach rechts) Auskunft über die Beschleunigungsspannung der von der Kathode emittierten Elektronen, den Vergrößerungsfaktor, den Bildmaßstab, die Bildnummer, die Fokulentfernung, die Punktgröße des Elektronenstrahls und die Detektionsmethode (hier wurde immer der Sekundärelektronendetektor verwendet).

Offensichtlich hängt die Morphologie der CdS-Schicht vorwiegend vom TCO ab, während die Art des Glases (bei Vergleich von C55 und C56) und dessen Dicke kaum Einfluss zu haben scheint. Die CdS-Schichten, die auf FTO abgeschieden wurden erlauben aufgrund ihrer geringen Dicke eine hohe Transmission von Photonen im Wellenlängenbereich zwischen

300nm und 500nm, wobei jedoch auch der Haze-Wert zu beachten ist, denn ein langer optischer Weg durch das Substratglas und das TCO können trotz einer dünnen CdS-Schicht zu einer hohen Absorption führen. Auf den REM-Aufnahmen sind vor allem auf den FTO-beschichteten Gläsern Löcher in der CdS-Schicht erkennbar. Auch die höhere Rauigkeit der Schichtoberfläche ist deutlich zu sehen, wobei die auf TEC-7-Glas aufgewachsene Schicht am wenigsten rau ist und die wenigsten Löcher zeigt. Die Schichtdicke von CdS auf FTO sollte durch Variation der Aufdampfparameter (höhere Tiegeltemperatur beziehungsweise geringere Substrattemperatur, längere Bedampfungszeit) erhöht werden, um die Anzahl der Löcher zu reduzieren, die leicht Kurzschlüsse in der Solarzelle verursachen können. Weiterhin ist zu vermuten, dass sich durch die nachfolgende thermische Behandlung der Schicht beim Aufdampfen von CdTe und bei der Aktivierung auch die Struktur der CdS-Schicht noch ändert. In Bezug auf die Morphologie der CdS-Schicht konnte gezeigt werden, dass das TEC-7-Glas am besten für die Prozessierung von Solarzellen auf FTO-beschichteten Substraten ist. In einem früheren Versuch wurden auf wie eben beschriebenen CdS-Schichten identische CdTe-Schichten (Tiegel 660°C, Substrat 450°C, Bedampfung für 150s) aufgedampft und daraus Solarzellen prozessiert. So konnte festgestellt werden, welchen Einfluss das TCO und die daraus resultierende Struktur der CdS-Schicht auf die Eigenschaften der Solarzellen hat, die auf dem gegebenen Glas/TCO-Substrat nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt wurden und ob es möglicherweise sinnvoll ist, dieses Verfahren für bestimmte Substrate zu variieren.

4.2.2 Solarzelleneigenschaften

Um den Einfluss verschiedener TCO's auf die Solarzelleneigenschaften und die Kennlinie zu untersuchen, wurden Solarzellen auf unterschiedlichen Substraten hergestellt. Der Versuch wurde zweimal durchgeführt, da beim ersten Experiment zum Teil erhebliche Probleme mit der Homogenität verschiedener CdTe-Schichten auftraten. Die benutzten Proben sind in Tabelle 4.4 kurz dargestellt.

Probe	Glas	Dicke des Glases	TCO
C4D	Antecfloat	4mm	ITO/ i-SnO ₂
C4E	TEC-8	2,3mm	FTO
C4F	AFG	3,2mm	FTO
C4G	TEC-7	3mm	FTO
C4H	Borofloat	2mm	ITO/ i-SnO ₂
C4K	Antecfloat	4mm	ITO/ i-SnO ₂
C4O	AFG	3,2mm	FTO
C4P	TEC-8	2,3mm	FTO
C4Q	TEC-7	3mm	FTO

Tabelle 4.4: Eigenschaften der verwendeten Substrate

Von den Proben C4D bis C4H brachten nur die Proben C4F (AFG-Glas) und C4G (TEC-7-Glas) mit Wirkungsgraden um 7% auswertbare Ergebnisse. Der Versuch wurde daher wiederholt, wobei die Proben C4K bis C4Q verwendet wurden. Die Ergebnisse für diese Proben sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst und ihre Kennlinien in Abbildung 4.9 dargestellt worden. Für das TEC-7-Glas wurden ähnlich gute Solarzelleneigenschaften wie beim ersten Versuch gemessen. Die besten Solarzelleneigenschaften brachte das Antecfloatglas mit ITO, für das der Herstellungsprozess in den letzten Jahren im IFK optimiert wurde. Durch eine Optimierung der Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten können möglicherweise Parallelwiderstand und Serienwiderstand und damit der Füllfaktor und die Effizienz des TEC-7-Glases weiter optimiert werden.

Zelle	Substrat	Fläche [cm²]	U_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm²]	R_s [Ωcm²]	R_p [Ωcm²]	FF	η [%]
C4Kc3_5_2	Antecfloat	0,33	653	19,6	9,0	665	0,56	7,2
C4Oa2_7	AFG	0,63	604	21,5	17,2	179	0,37	4,81
C4Pd2_1	TEC-8	0,73	581	21,7	15,1	189	0,41	5,13
C4Qa2_4	TEC-7	1,02	629	21,1	12,5	545	0,50	6,58

Tabelle 4.5: Vergleich der Eigenschaften der jeweils besten gemessenen Probenbereiche

Wie Tabelle 4.5 und Abbildung 4.9 zeigen, wurden für Solarzellen auf Antecfloatglas als Substrat die geringsten Stromdichten, aber der beste Füllfaktor (aufgrund des niedrigsten Serien- und des höchsten Parallelwiderstandes) und die höchste Leerlaufspannung gemessen. Auch der Effekt des roll-over ist an der Kennlinie von Probe C4K am schwächsten ausgeprägt.

Als Ergebnis des Versuchs kann festgestellt werden, dass der Einsatz von TEC-7-Glas (oder auch TEC-8-Glas) als alternatives Substratmaterial bei einer Optimierung der Herstellungsparameter vielversprechend für die Herstellung effizienter Solarzellen erscheint. Schichten, die auf die neuen Substrate aufgedampft wurden, sind dabei sowohl im Falle von CdS als auch beim CdTe auf ihre Dicke und Kornstruktur hin untersucht worden, wie die nächsten Abschnitte zeigen werden.

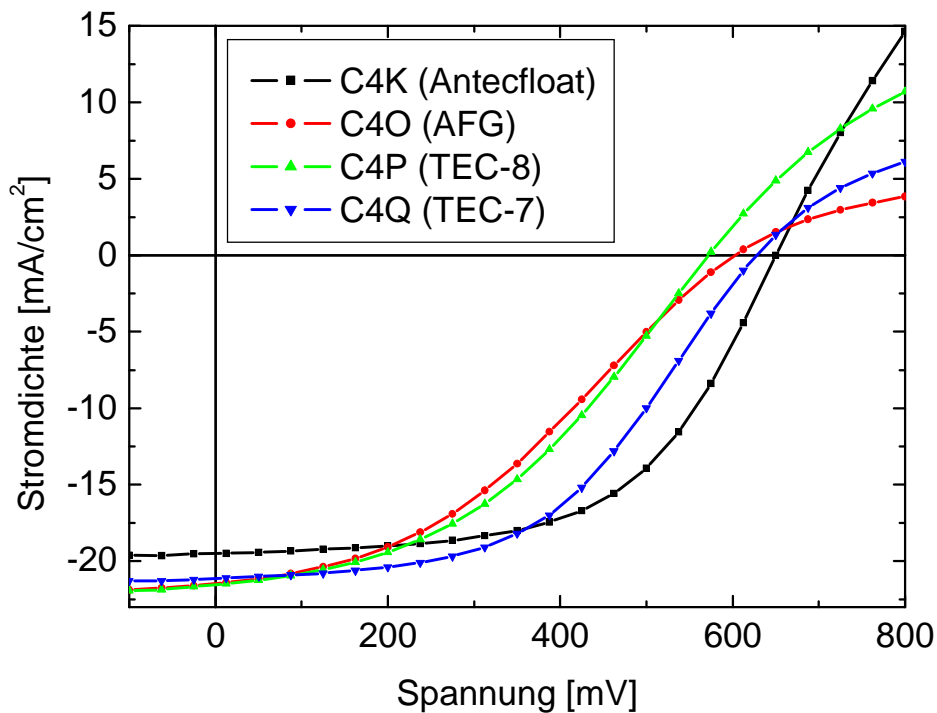


Abbildung 4.9: I-U-Kennlinien der in Tabelle 4.5 verglichenen Proben

4.3 Prozessoptimierung für alternative Glassubstrate

Aufbauend auf den im vorigen Abschnitt gewonnen Erkenntnissen wurde versucht, den Herstellungsprozess, der bis dahin als Standardprozess am IFK für die Herstellung von CdTe-Solarzellen auf Antecfloatglas mit ITO-Beschichtung verwendet wurde, für ein neues Substratglas mit FTO-Beschichtung zu variieren und zu optimieren. Dabei steht zunächst die Optimierung der CdTe-Bedampfung im Vordergrund. Anschließend wird eine Optimierung der Aktivierung vorgenommen.

4.3.1 Optimierung der Heizkurve bei der CdTe-Bedampfung

Wie früher bereits angedeutet wurde, haben die verschiedenen Substrate unterschiedliche Dicken zwischen 2mm und 4mm wodurch jedes Glassubstrat eine andere Wärmekapazität besitzt. Werden nun Substratheizung und Tiegelheizung gleichzeitig hochgefahren, wird die Substratheizung bei der CdTe-Bedampfung schon wesentlich früher ihre Solltemperatur von 450°C erreichen. Der Tiegel wird weiter auf 660°C hochgeheizt, gibt seine Temperatur dabei in Form von Wärmestrahlung an den Shutter und schließlich auch an das Substrat ab, welches nun Temperaturen von mehr als 450°C ausgesetzt ist. Für dünnere Substratgläser mit geringerer Wärmekapazität ist dieser Effekt noch stärker. Es ist unklar, welchen Einfluss die hohe Temperatur auf die bereits aufgedampfte CdS-Schicht hat. Möglich sind eine

Umkristallisation des Materials, Abdampfen des Materials oder auch eine Reaktion mit dem TCO. Das Glas sollte Temperaturen bis 500°C zwar aushalten, ohne Diffusionsbarriere (wie bei den FTO beschichteten Gläsern der Fall) ist aber auch eine Natriumdifusion vom Glas in die Puffer- und Absorberschicht nicht auszuschließen. Eine Minimierung der Zeit, die vor allem die dünnen Glassubstrate einer hohen Temperatur ausgesetzt sind, wäre also wünschenswert. Dazu wurde die Substratheizung erst einige Minuten nach der Tiegelheizung eingeschaltet. Ziel der Bedampfungsreihe war es, den Zeitpunkt zu definieren, an dem die Substratheizung zugeschaltet werden muss, damit sie die erforderliche Solltemperatur von 450°C (440°C für Probe C54) genau dann erreicht, wenn der Bedampfungsprozess startet, der Tiegel also eine Temperatur von 657,5°C erreicht hat. Die dabei verwendeten Proben waren:

Probe	Glas (Dicke)	T _{Soll} (Substr.) [°C]	Δt [min]
C4Z	TEC-8 (2,3mm)	450°C	0
C50	TEC-7 (3mm)	450°C	6,3
C51	TEC-7 (3mm)	450°C	6,3
C53	TEC-7 (3mm)	450°C	7,0
C54	TEC-7 (3mm)	440°C	7,5

Tabelle 4.6: Verwendete Proben und Versuchsparameter (Substratsolltemperatur T_{Soll}(Substr.), Zeit zwischen dem Einschalten der Tiegel- und Substratheizung Δt)

Ein Optimum ergab sich, wenn die Substratheizung 7min 30s nach der Tiegelheizung eingeschaltet wurde, bei einem späteren Einschalten der Substratheizung wäre die Solltemperatur noch nicht erreicht worden. Das TEC-7-Substratglas wurde für den Versuch gewählt, weil es einerseits bereits früher gute Ergebnisse brachte und andererseits mit 3mm Dicke einen guten Mittelwert für die vorhandenen Schichtdicken zwischen 2mm und 4mm darstellt. Die Zuschaltung der Substratheizung erfolgte bei den Proben C50 und C51 nach 6min 20sec (450°C Solltemperatur, 470°C-490°C Isttemperatur während der Bedampfung), bei Probe C53 nach 7min (450°C Soll, 460°C-490°C Ist) und bei Probe C54 nach 7min 30sec (440°C Soll, 450°C-485°C Ist). Die Bedampfung startete jeweils ungefähr 12 min nach der Einstellung der Tiegelheizung auf 660°C und einem Vorheizprozess bei dem Substrat und Tiegel für etwa 30min bei einer Temperatur von 150° belassen werden. Abbildung 4.10 zeigt vergleichend den Heizkurvenverlauf vor (alte Heizkurve am Beispiel von Probe C4Q) und nach der Optimierung (neue Heizkurve am Beispiel von Probe C5C) für TEC-7-Glas. Betrachtet man die Heizkurven wird deutlich, dass das Substrat bei der alten Heizkurve vor der Bedampfung etwa 5 Minuten länger einer Temperatur >450°C ausgesetzt ist. Es ist auch gut zu sehen, wie exakt sich die Tiegeltemperaturen beim gegebenen Aufbau der CSS-Anlagen reproduzieren lassen. Diese Reproduzierbarkeit war für jede vorgenommene Bedampfung zu beobachten.

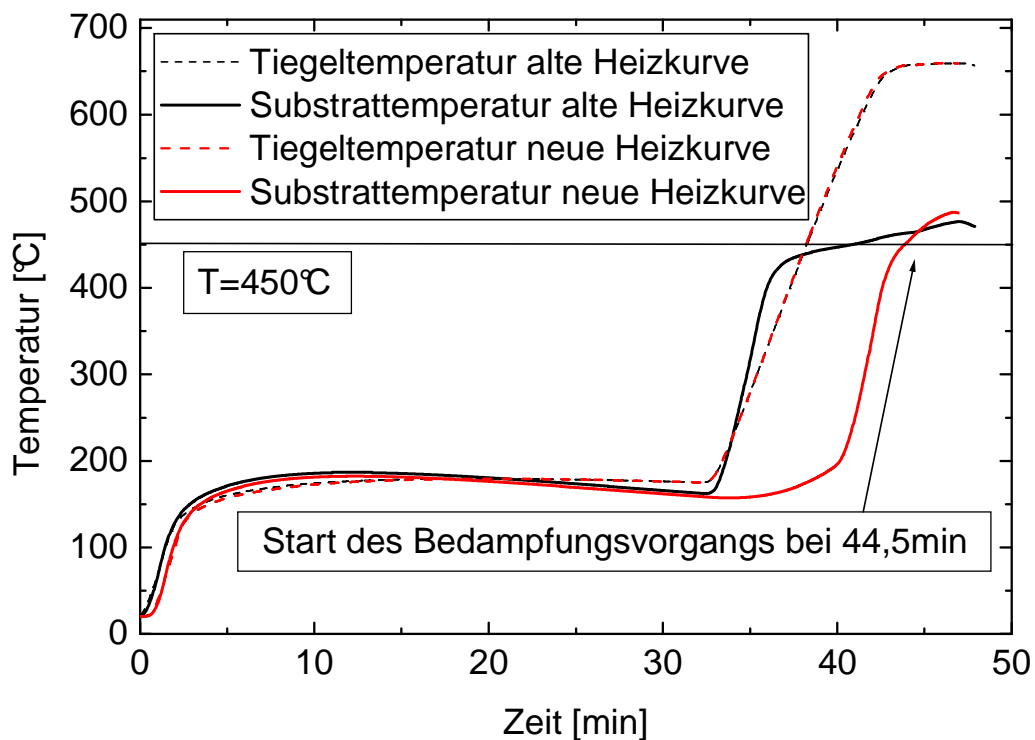


Abbildung 4.10: Vergleich zwischen alter und neuer Heizkurve auf TEC-7-Glas

Die Reproduzierbarkeit der Tiegeltemperaturen ist die Voraussetzung für das Gelingen des Versuches zur Optimierung der Heizkurve, da sie gewährleistet, durch einfache Variation des Einschaltzeitpunktes der Substratheizung eine bestimmte Temperatur zu einem bestimmten Zeitpunkt zu erreichen. Die Temperaturen der Proben, die während des Bedampfungs Vorganges am Substrathalter gemessen wurden, sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Dort ist zu sehen, dass die Temperatur während der Bedampfung umso stärker ansteigt, je später die Substratheizung zugeschaltet wird (C4Z: 468°C-480°C, C51: 468°C-490°C, C53: 462°C-488°C, C54: 448°C-481°C), wobei die Art des Glassubstrates und die Solltemperatur zu beachten ist. Es sollte auch berücksichtigt werden, dass die Temperatur von einem Thermoelement gemessen wird, das mit dem Substrathalter (beziehungsweise dem Tiegel) verbunden ist, also nicht genau die Temperatur des Substratglases (beziehungsweise des Verdampfermaterials) anzeigt. Aufgrund des relativ dünnen TEC-7-Glases mit seiner geringen Wärmekapazität stellt sich sehr schnell ein thermisches Gleichgewicht zwischen Thermoelement, Substrathalter und Substratglas ein. Die registrierten Temperaturen an der Haltevorrichtung sollten daher den tatsächlichen Temperaturen des Substratglases entsprechen oder nur wenige °C darunter liegen.

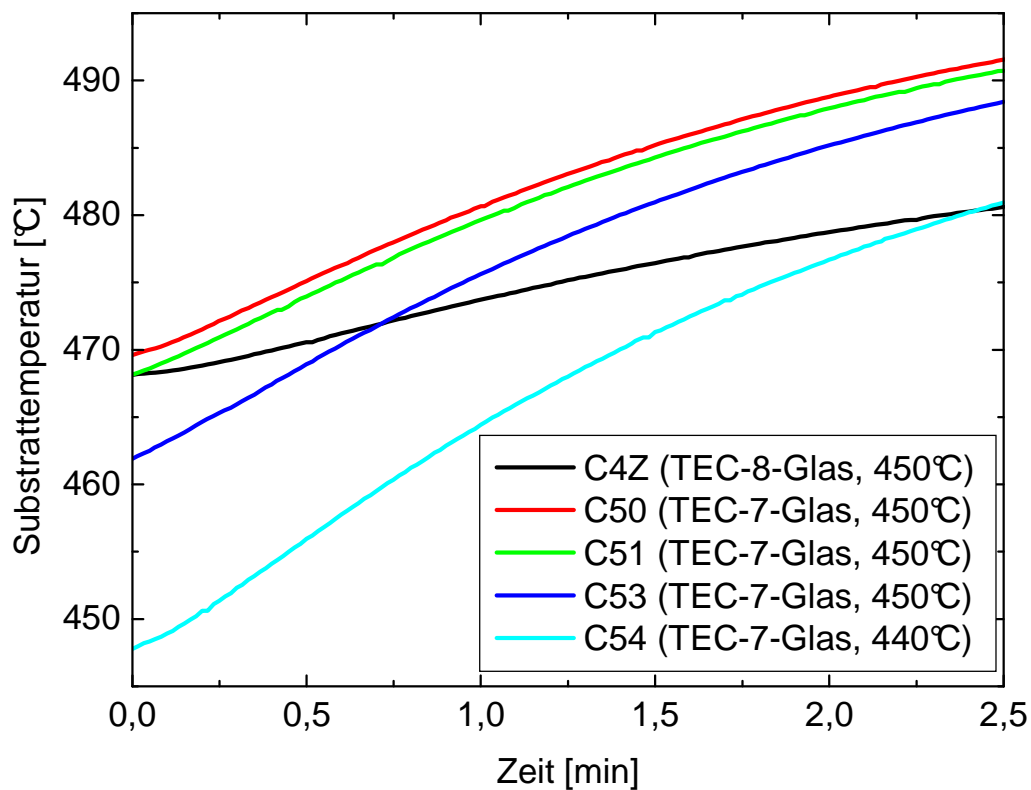


Abbildung 4.11: Substrattemperaturverlauf während der CdTe-Bedampfung

Eine Veränderung ergab sich vor allem in den Leerlaufspannungen. Sie lagen mit der neuen Heizkurve auf TEC-7-Glas hergestellten Schichten weit über 700mV (bis zu 740mV wurden gemessen), was deutlich höher ist als die bisher erreichten Werte bei Verwendung von ITO als TCO und anderen Substratgläsern. Die Kenngrößen für Solarzellen, die mit der variierten Heizkurve hergestellt wurden, sind in Tabelle 4.7 dargestellt. Die Leerlaufspannung von Probe C54 sind mit etwa 640mV deutlich schlechter als die Leerlaufspannung der anderen Proben, was auf die niedrigere Substrattemperatur zurückzuführen ist.

Zelle	Substratheizung ein nach:	U_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm ²]	R_s [Ωcm ²]	R_p [Ωcm ²]	FF	η [%]
C50a2_4	6min 20s	743	20,2	14	410	0,50	7,49
C53b2_1	7min 0s	739	19	12	655	0,57	8,09
C54b2_1	7min 30s	642	21,6	18	182	0,34	4,67

Tabelle 4.7: Eigenschaften mit veränderter Heizkurve hergestellter Solarzellen (Solltemperatur von Probe C54 betrug nur 440°C)

Eine Untersuchung, inwiefern die Substrattemperatur diese hohen Spannungen erklären könnte, brachte das Ergebnis, dass die Temperatur am Substratglas im Mittel für die neue Heizkurve genauso hoch ist, wie bei der alten Heizkurve (Abbildung 4.12).

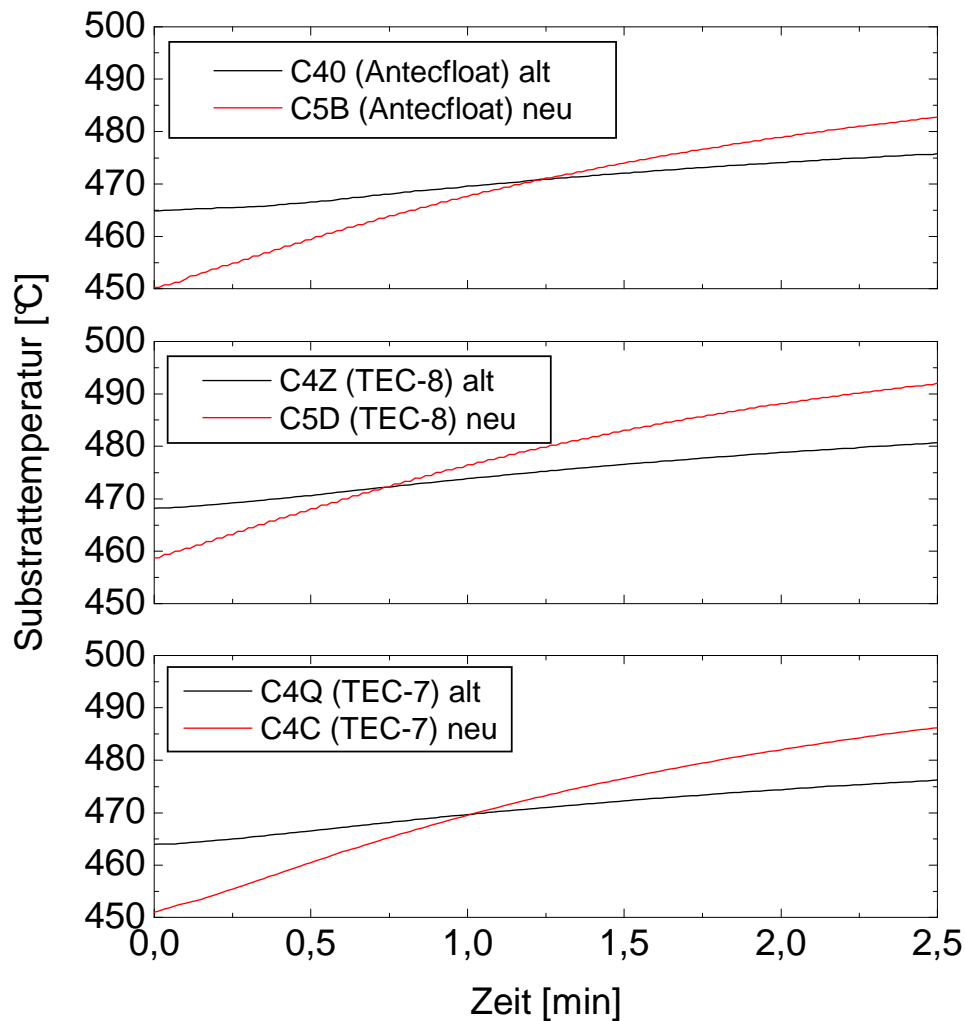


Abbildung 4.12: Vergleich alter (alt) und neuer (neu) Heizkurve auf verschiedenen Substraten, Zuschalten der Substratheizung bei neuer Heizkurve erfolgte nach 7min 30s

Mit der neuen Heizkurve heizen sich die Proben noch während des Bedampfungsvorganges im Vergleich zur alten Heizkurve weiter sehr stark auf. Die mittlere Temperatur ist jedoch annähernd gleich. Eine Änderung der gemessenen Solarzelleneigenschaften ist also wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die CdS-beschichteten Substrate mit der neuen Heizkurve für eine wesentlich kürzere Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Auch der Unterschied in den Endtemperaturen während der Bedampfung sollte sich in der Morphologie der Schichten bemerkbar machen. Die Morphologie wurde anhand von Aufnahmen am Elektronenmikroskop untersucht, wobei Proben verglichen wurden, die mit neuer beziehungsweise alter Heizkurve aufgedampft wurden. Beispielhaft sind CdTe-Schichten auf Antecfloatglas und auf TEC-8-Glas abgebildet (Abbildung 4.13a/b, Abbildung 4.14a/b).

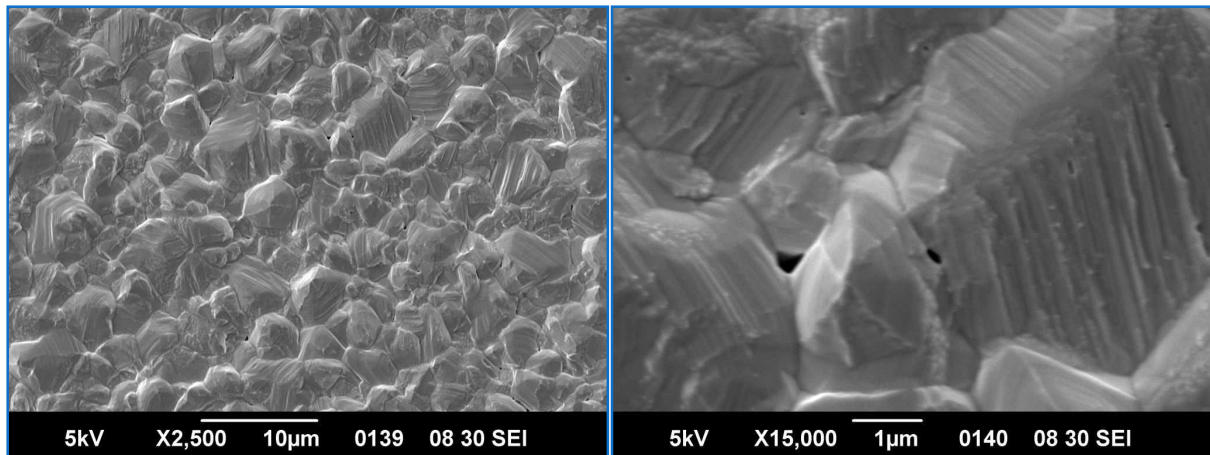


Abbildung 4.13a: Schichtmorphologie (links) und Kornstruktur (rechts) einer mit alter Heizkurve aufgedampften CdTe-Schicht auf Antecfloatglas (Probe C40)

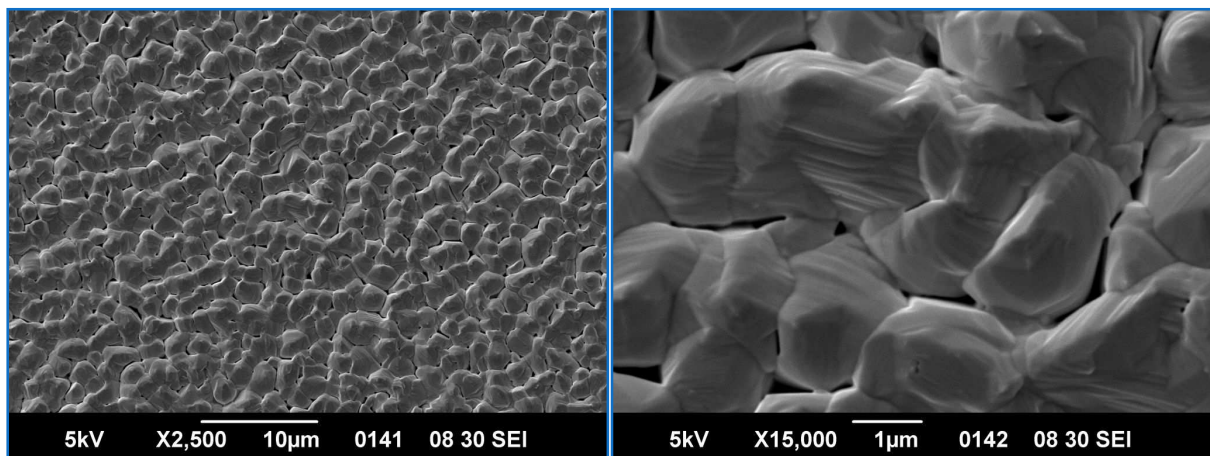


Abbildung 4.13b: Schichtmorphologie (links) und Kornstruktur (rechts) einer mit neuer Heizkurve aufgedampften CdTe-Schicht auf Antecfloatglas (Probe C5B)

Das Antecfloatglas zeigt mit der neuen Heizkurve eine völlig andere Oberflächenstruktur. Die Körner sind wesentlich kleiner ($2\mu\text{m}$ gegenüber $4\mu\text{m}$) und zeigen viele Löcher und Gräben. Überhaupt wirkt die Schicht wesentlich weniger kompakt. Die Nahaufnahmen einzelner Körner bestätigen dies. Mit der alten Heizkurve aufgedampfte Körner bilden eine kompakte Schicht mit wenigen Löchern zu ihren Nachbarkörnern, während bei der neuen Heizkurve deutliche Gräben zwischen den Körnern zu sehen sind. Der Grund dafür könnte sein, dass das Glassubstrat bei der neuen Heizkurve nicht genügend Zeit hat, ein thermisches Gleichgewicht mit dem Substrathalter zu erreichen, also das Glas noch wesentlich kälter ist, als die vom Thermoelement angezeigten 450°C . Dadurch kommt es nur zu einem unvollständigen CdTe-Kornwachstum, also zu kleineren Körnern. Die veränderte Heizkurve hat demnach für das CdTe-Schichtwachstum auf Antecfloatglas einen eher negativen Einfluss.

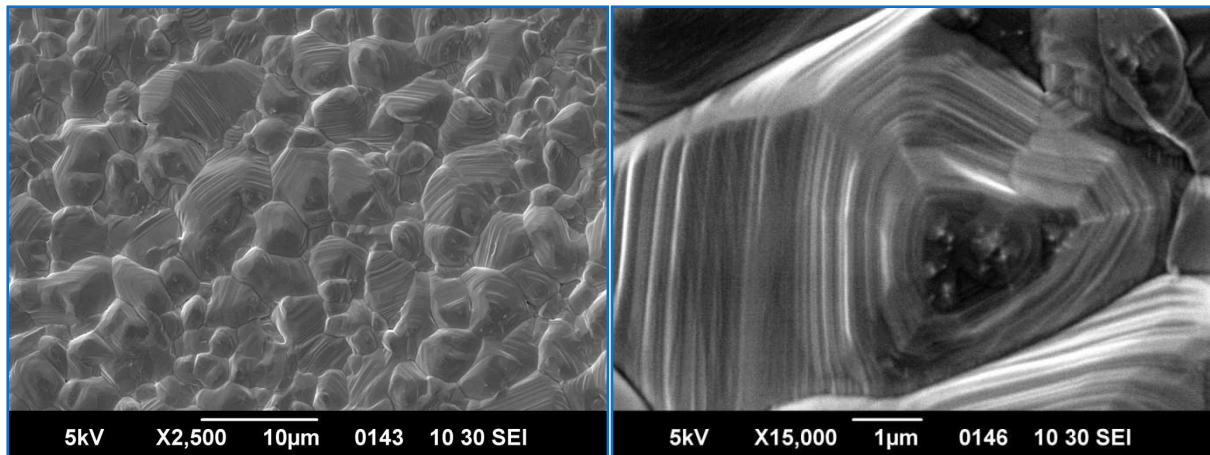


Abbildung 4.14a: Schichtmorphologie (links) und Kornstruktur (rechts) einer mit alter Heizkurve aufgedampften CdTe-Schicht auf TEC-8-Glas (Probe C4Z)

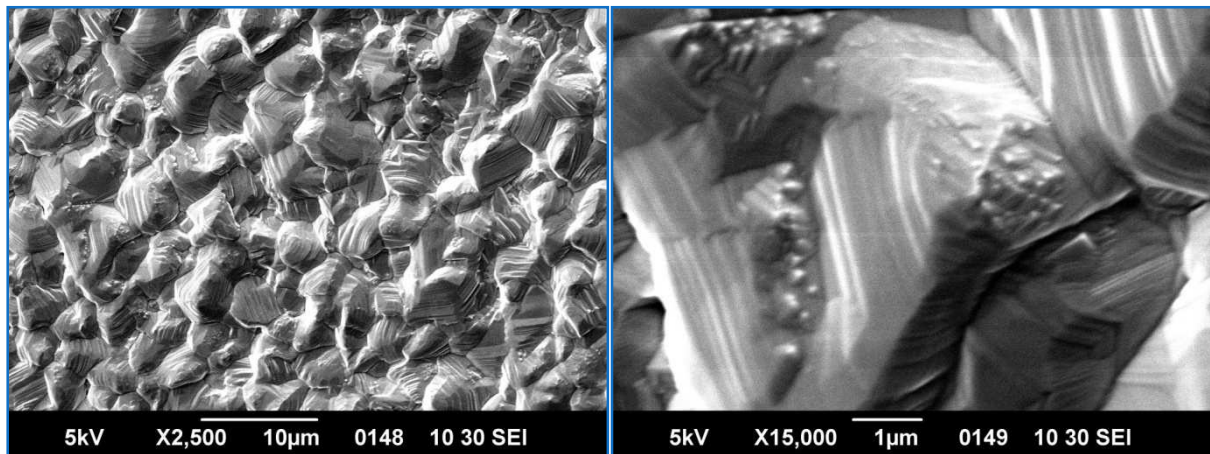


Abbildung 4.14b: Schichtmorphologie (links) und Kornstruktur (rechts) einer mit neuer Heizkurve aufgedampften CdTe-Schicht auf TEC-8-Glas (Probe C5D)

Bei der CdTe-Schicht mit TEC-8-Glas (Abbildung 4.14a/b) zeigt sich für beide Heizkurven eine ähnliche Oberflächenstruktur. Es reagiert offensichtlich weniger empfindlich auf die veränderten Bedampfungsparameter. Aufgrund seiner geringen Wärmekapazität hat das Substratglas auch bei Bedampfungen mit der neuen Heizkurve die erforderliche Temperatur von etwa 450°C in dem Moment erreicht wenn die Solltemperatur für den Tiegel erreicht wurde. Die CdTe-Schicht auf TEC-8-Glas mit FTO-Beschichtung zeigt damit trotz der veränderten Heizkurve keine signifikanten Veränderungen in der Morphologie.

4.3.2 Untersuchungen an CdTe-Schichten mit optimierter Heizkurve

Um den Einfluss der neuen Heizkurve auf die Schichteigenschaften (Schichtdicke, Korngröße, Kornorientierung) zu untersuchen, wurden CdTe-Schichten unter identischen Bedingungen (CdS-Aufdampfung bei 680°C Tiegeltemperatur und 500°C Substrattemperatur für 2min sowie CdTe-Aufdampfung bei 660°C Tiegeltemperatur und 450°C

Substrattemperatur für 2min 30sec) auf verschiedenen Substrat/TCO-Kombinationen mit der neuen Heizkurve hergestellt. Für alle Bedampfungen variiert die Tiegeltemperatur nur um 1°C, während sich bei der Substrattemperatur Unterschiede von bis zu 15°C ergeben (C5A gegenüber C5E, siehe Abbildung 4.15, die den Temperaturverlauf von Beginn bis Ende der Bedampfung zeigt). Die Substrattemperatur hängt also von der Dicke des Substratglases ab, wie es zu erwarten war.

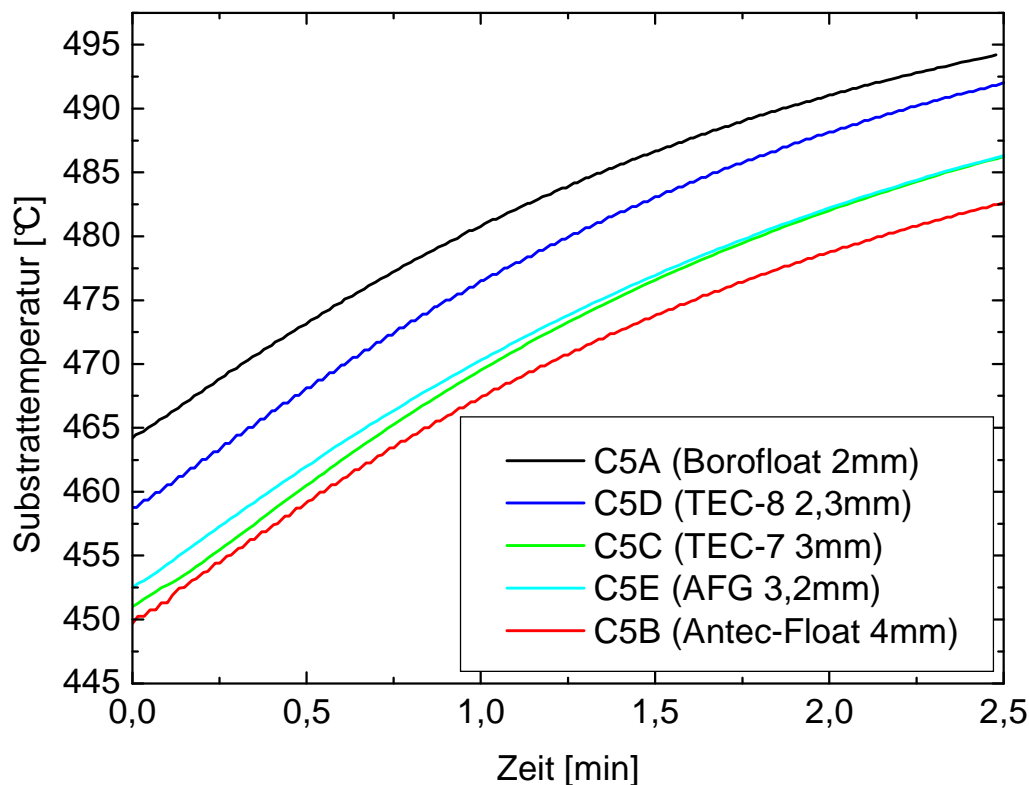


Abbildung 4.15: Verlauf der Substrattemperatur während des 2,5 minütigen CdTe-Aufdampfprozesses für verschiedene Substratgläser

Da die Substrattemperatur bei gegebener Tiegeltemperatur einen Einfluss auf die Schichtdicke hat, indem sie die Abdampfrate des CdTe bestimmt, ist zu vermuten, dass auch eine Korrelation zwischen Dicke der CdTe-Schicht und der Dicke des Glassubstrats besteht. Tabelle 4.8 zeigt die für den Versuch verwendeten Proben.

Zelle	d [μm]	r [nm]
C5A (Borofloat, 2mm, ITO)	4,8	173
C5D (TEC-8, 2,3mm, FTO)	4,7	172
C5E (AFG-Glas, 3mm, FTO)	9,1	165
C5C (TEC-7, 3,2mm, FTO)	7,7	154
C5B (Antecfloat, 4mm, ITO)	10,3	94

Tabelle 4.8: Schichtdicken d der CdTe-Schicht und Mittenrauwert r der verwendeten Substrate

Die Schichtdicken wurden wieder mit dem Dektak gemessen. Die Streuung war dabei sehr gering. Mit der Auswertungssoftware des Dektakprofilometers erfolgte auch die Berechnung des Mitterauwertes. Mit Ausnahme der auf Antecfloatglas aufgedampften CdTe-Schicht, welche wie bei den CdS-Schichten die geringste Rauigkeit hat, weisen alle Schichten eine ähnliche Rauigkeit auf. Eine Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit der CdTe-Schicht vom TCO besteht nicht.

Betrachtet man die gemessenen Schichtdicken, kann man sehen, dass sie tendenziell von der Dicke des Substratglases abhängen. Das Antecfloatglas ist am dicksten, hat damit die höchste Wärmekapazität und trägt die dickste CdTe-Schicht. Es heizt sich am langsamsten auf und hat während der Bedampfung die niedrigste Temperatur (Abbildung 4.15). Damit dampft auch am wenigsten Material wieder von der Oberfläche ab, so dass die Schicht am dicksten wird.

Die Korngröße der CdTe-Schichten konnte zunächst anhand von AFM-Bildern untersucht werden, die in Abbildung 4.16a-e dargestellt sind. Anhand der AFM-Bilder ist zu sehen, dass die Korngrößen für die Proben C5A, C5D und C5E im Bereich von etwa $5\mu\text{m}$ liegen, während C5B Korngrößen von etwa $1\mu\text{m}$ und C5C von etwa $2\text{--}3\mu\text{m}$ zeigt. In jeder der Schichten sind Gräben von bis zu einem Mikrometer Tiefe zu sehen.

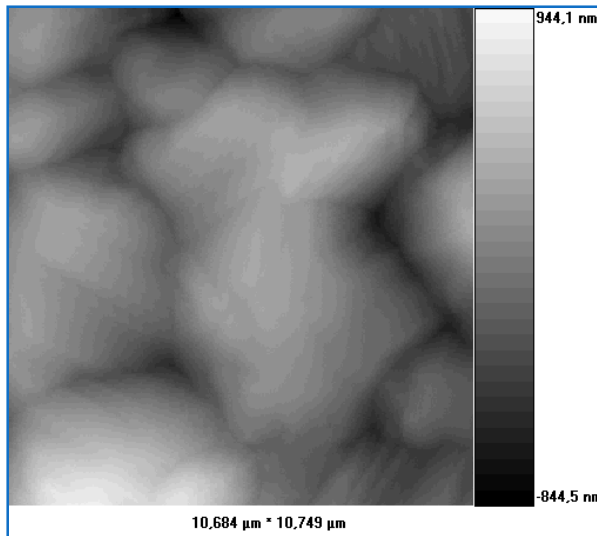


Abbildung 4.16a:
C5A (CdTe/CdS/ITO/Borofloatglas)

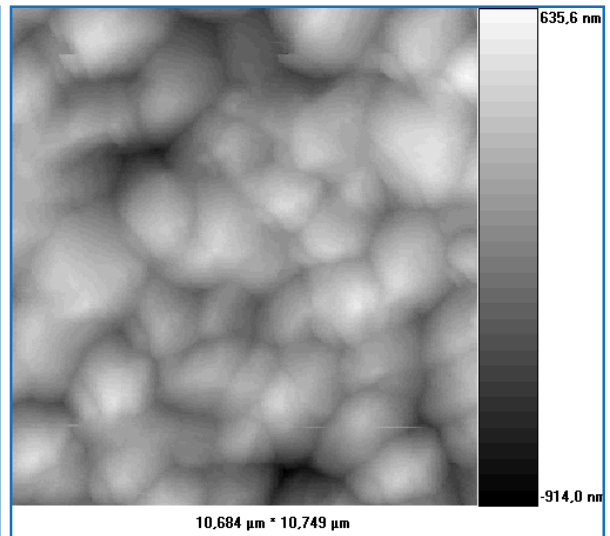


Abbildung 4.16b:
C5B (CdTe/CdS/ITO/Antecfloatglas)

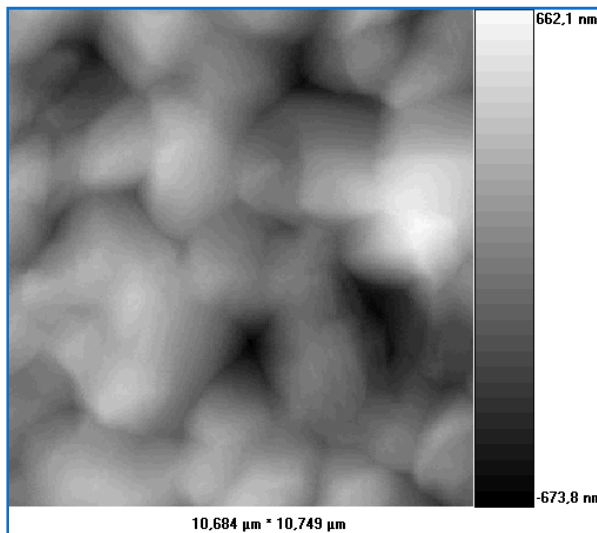


Abbildung 4.16c:
C5C (CdTe/CdS/FTO/TEC-7-Glas)

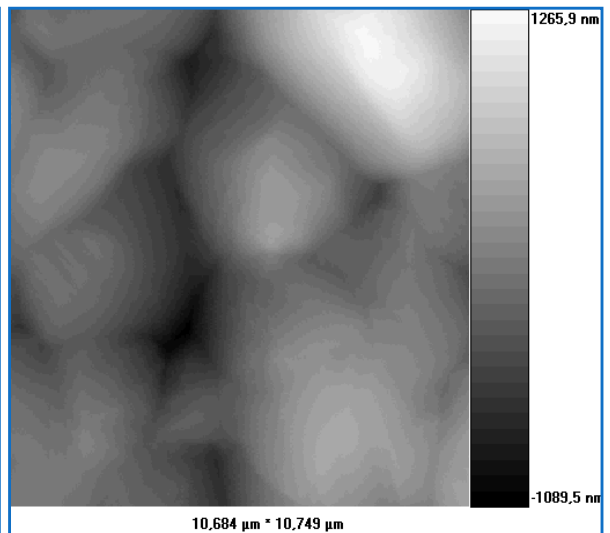


Abbildung 4.16d:
C5D (CdTe/CdS/FTO/TEC-8-Glas)

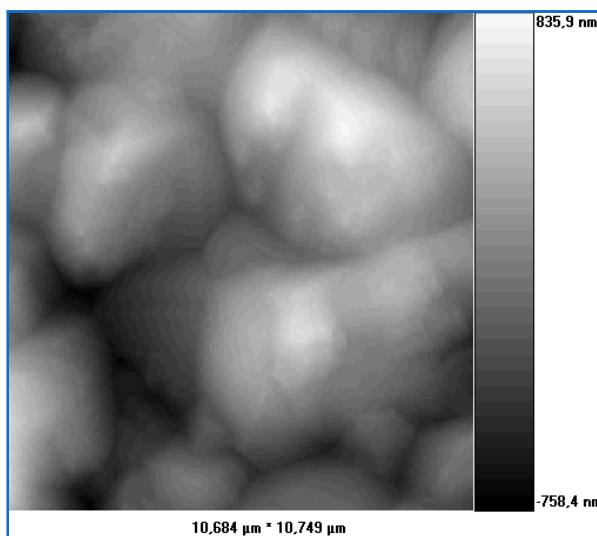


Abbildung 4.16e:
C5E (CdTe/CdS/FTO/AFG-Glas)

Abbildung 4.16: AFM-Aufnahmen von
a) C5A: (CdTe/CdS/ITO/Borofloatglas),
b) C5B: (CdTe/CdS/ITO/Antecfloatglas),
c) C5C: (CdTe/CdS/FTO/TEC-7-Glas),
d) C5D: (CdTe/CdS/FTO/TEC-8-Glas),
e) C5E: (CdTe/CdS/FTO/AFG-Glas).

Die genaue Oberflächenstruktur konnte mit dem Elektronenmikroskop untersucht werden und ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Auf der linken Seite ist jeweils eine Übersichtsaufnahme der Oberfläche zu sehen, während auf der rechten Seite eine Detailansicht der Körner zu sehen ist. In dieser Detailansicht sind deutliche Wachstumsebenen zu erkennen, vereinzelt auch kugelförmige Kristallite von einigen 10nm Durchmesser (vor allem in Abbildung 4.17c).

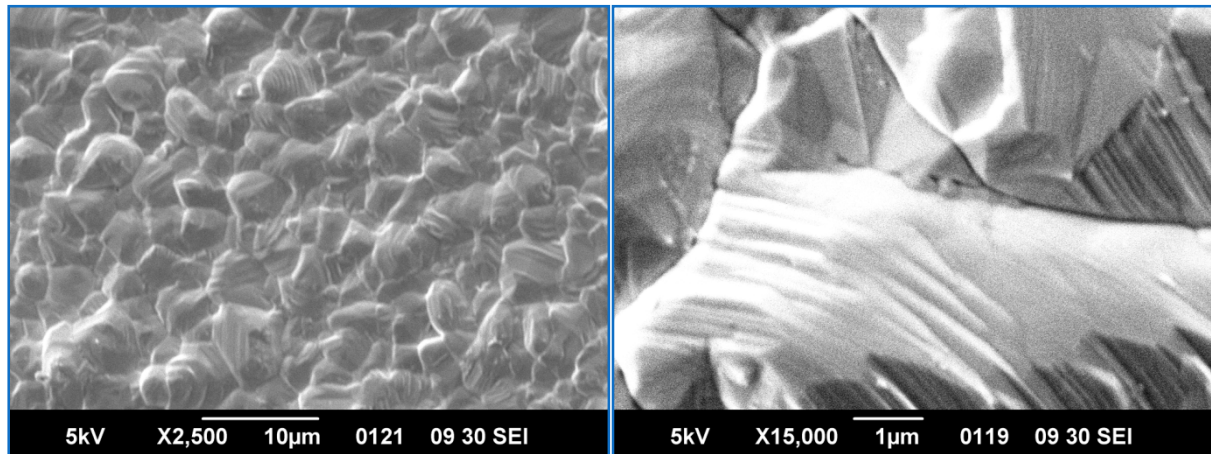


Abbildung 4.17a: Oberflächenmorphologie von CdTe auf CdS/ITO/Borofloatglas (neue Heizkurve)

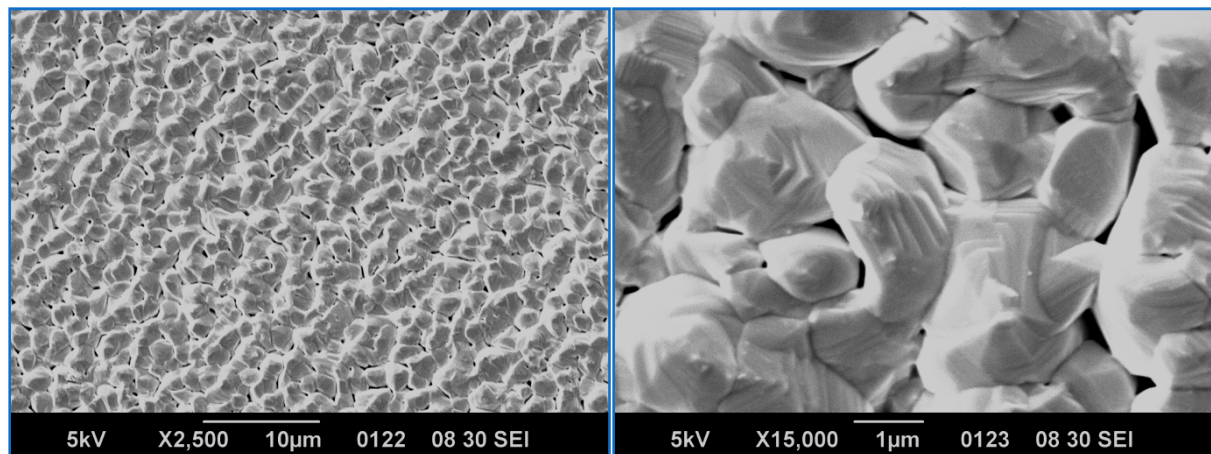


Abbildung 4.17b: Oberflächenmorphologie von CdTe auf CdS/ITO/Antecfloatglas (neue Heizkurve)

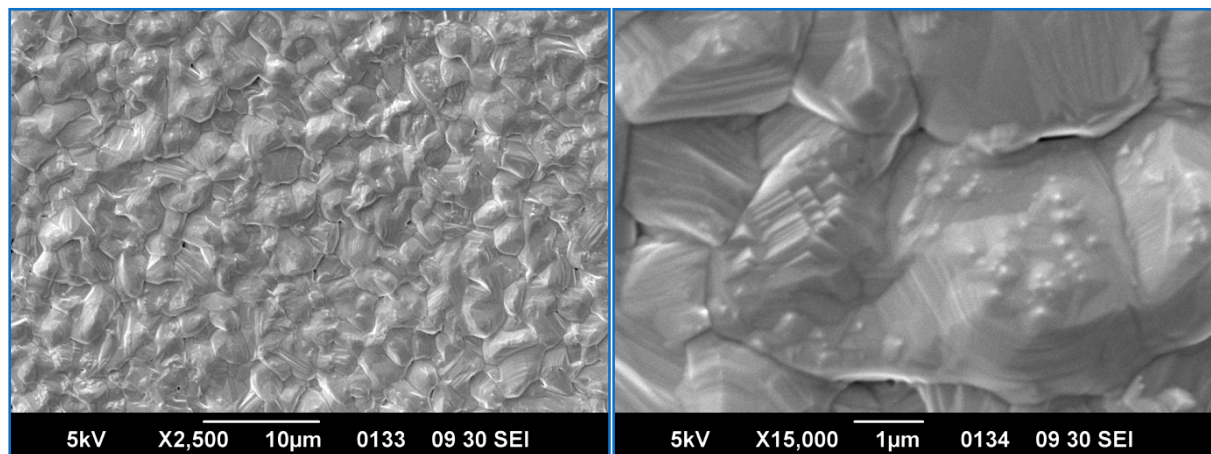


Abbildung 4.17c: Oberflächenmorphologie von CdTe auf CdS/ITO/TEC-7-Glas (neue Heizkurve)

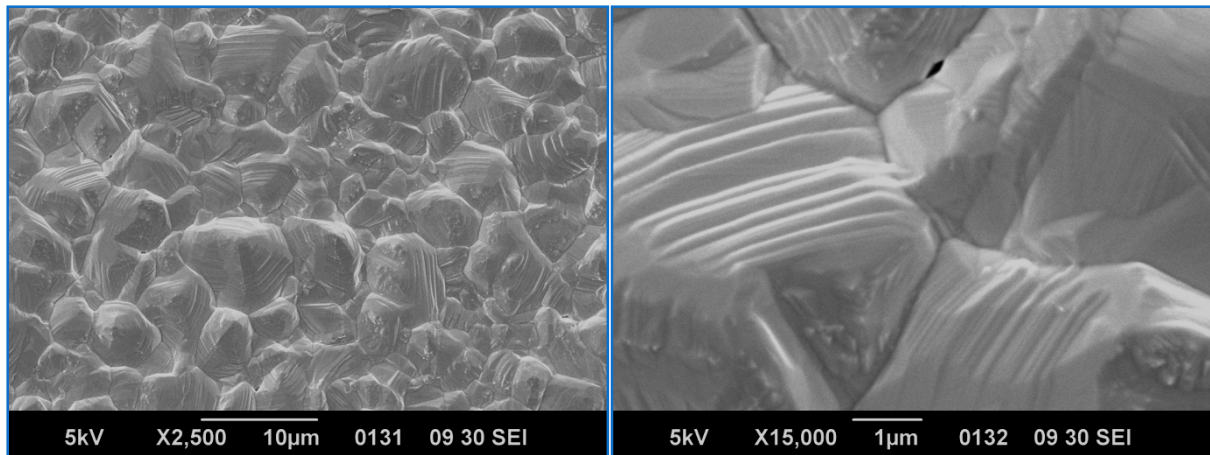


Abbildung 4.17d: Oberflächenmorphologie von CdTe auf CdS/ITO/TEC-8-Glas (neue Heizkurve)

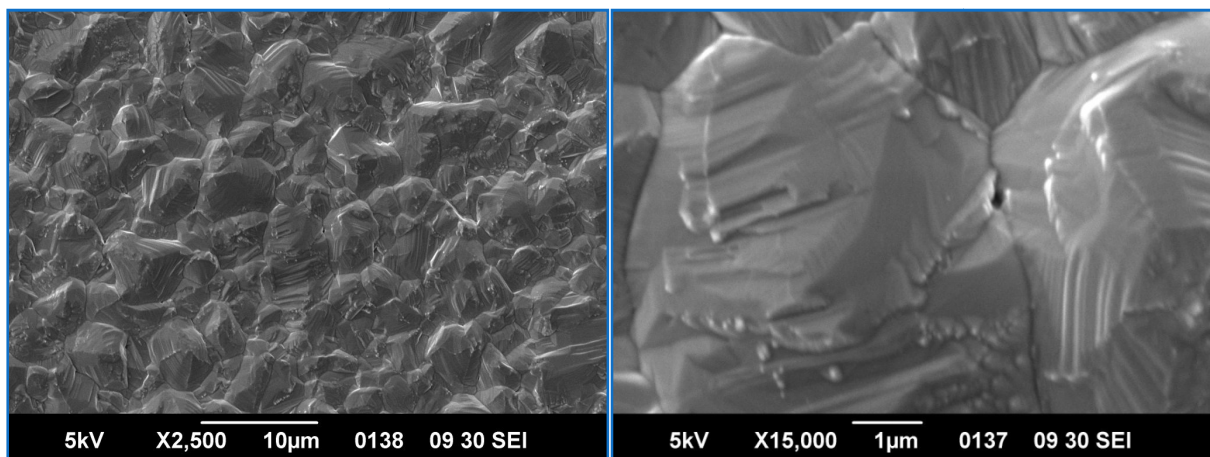


Abbildung 4.17e: Oberflächenmorphologie von CdTe auf CdS/ITO/AFG-Glas (neue Heizkurve)

Die CdTe-Oberfläche ist in jedem Fall sehr kompakt und homogen (es sind nur sehr vereinzelt Löcher zu sehen) mit Korngrößen im Bereich mehrerer Mikrometer. Eine Ausnahme bildet das Antecfloatglas, bei dem viele Löcher in der CdTe-Schicht zu sehen sind und bei dem die Korngröße nur etwa einen Mikrometer beträgt. Wie schon in Abbildung 4.13b zu sehen war, scheinen die Körner nur locker zusammen zu liegen. Es wurde bereits festgestellt, dass die neue Heizkurve für Schichten auf Antecfloatglas nicht optimal ist. Es ist bekannt, dass die Aktivierung zu einer Rekristallisation der Schicht führt, die auch mit einem Kornwachstum verbunden ist, sofern die Körner noch nicht eine gewisse Größe erreicht haben (26). Inwiefern die Aktivierung zu einem Kornwachstum und zu einer Umstrukturierung der Schicht führt wird später untersucht.

4.3.3 Aktivierungsoptimierung

Wie vorher bereits erwähnt wurde, führt die Aktivierung am CdS/CdTe-Heteroübergang zu einer Durchmischung beider Schichten, welche die Gitterfehlانpassung minimiert und die elektronischen Eigenschaften des Übergangs signifikant verbessert. Die CdCl₂-Aktivierung

muss dabei auf die bereits vorhandenen TCO/CdS/CdTe-Schichten angepasst werden. Das Kornwachstum geschieht beispielsweise schrittweise von der Oberfläche aus in die Schicht hinein. Dickere Schichten bedürfen demnach einer stärkeren Aktivierung. Wurde FTO als TCO benutzt, dann ist gegenüber ITO ebenso eine intensivere Aktivierung erforderlich, wie in (26) festgestellt wurde. Nachdem die Heizkurve optimiert wurde, soll nun die Aktivierung an das FTO angepasst werden, wobei ausschließlich TEC-7-Glas verwendet wurde. Dabei wurde der Standardaktivierungsvorgang (Aktivierungsofen auf 380°C Solltemperatur einstellen und Proben ab einer Isttemperatur von 360°C für 20 min im Ofen tempern) zunächst auf 2 Wegen variiert. Zuerst wurde versucht, die Aktivierungstemperatur zu erhöhen. Dafür wurde die Solltemperatur des Ofens auf 400°C eingestellt und die Probe ab einer Isttemperatur von 380°C für 20min getempert. In einer anderen Variation der Aktivierungsparameter wurde die Aktivierungstemperatur beibehalten, dafür aber die Dauer der Aktivierung erhöht. Der Ofen wurde bei einer Solltemperatur von 380°C belassen, dafür wurde die Probe ab einer Temperatur von 360°C für 40min im Ofen getempert. Die Heizkurven der verschiedenen Aktivierungen sind in Anhang B dargestellt. Aus den unterschiedlich aktivierten Proben wurden Solarzellen hergestellt (nach Reinigung von CdCl₂-Rückständen, NP-Ätzen für 30s-50s und Sputtern einer 750nm Mo-Schicht als Rückkontakt), die anhand ihrer I-U-Kennlinie und ihrer Quanteneffizienz miteinander verglichen wurden. Tabelle 4.9 zeigt alle für den Versuch verwendeten Proben und in welcher Form sie aktiviert wurden. Abbildung 4.18a/b zeigt exemplarisch die I-U-Kennlinien der Proben C53 und C54. Alle Solarzellen wurden dabei auf TEC-7-Glas hergestellt. Es ist zu erkennen, dass mit einer Aktivierung bei 360°C-380°C für 40min Solarzellen mit den vergleichsweise besten Kennlinien hergestellt werden können.

Zelle	Aktivierungstemperatur [°C]	Aktivierungszeit [min]
C50a1	400	20
C50a2	380	20
C51c3	400	20
C51c2	380	40
C53b2	380	20
C53b4	400	20
C53b3	380	40
C54b2	380	20
C54c2	400	20
C54b1	380	40

Tabelle 4.9: Übersicht der für die Aktivierungsvariation verwendeten Proben; Alle Schichten wurden auf TEC-7-Glas mit FTO aufgedampft

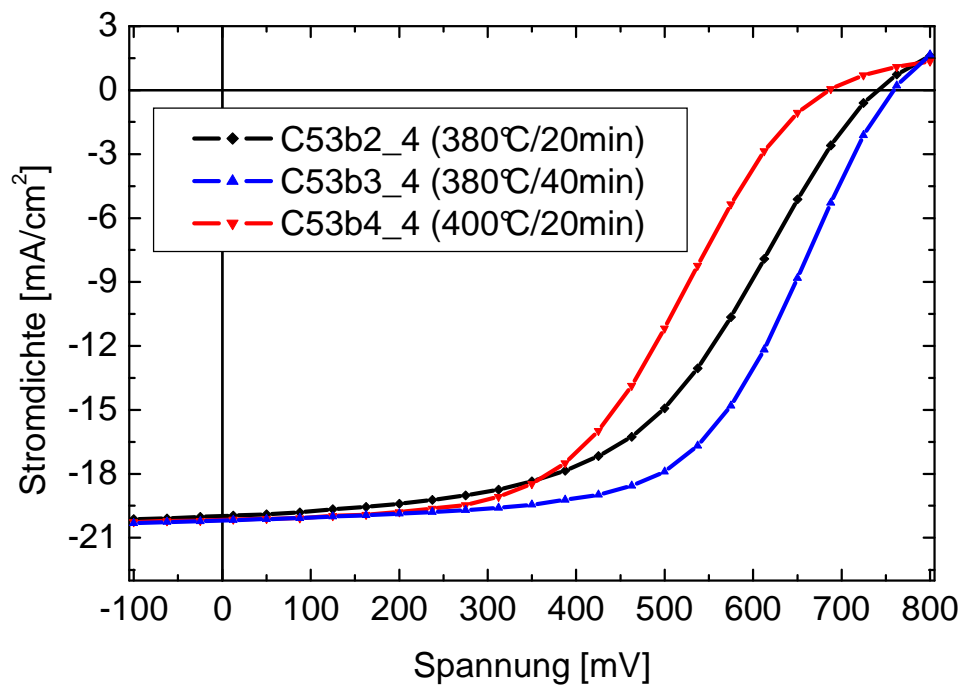


Abbildung 4.18a: I-U-Kennlinien mit verschiedenen Aktivierungsmethoden hergestellter Solarzellen aus Substrat C53 (450°C Substrattemperatur bei CdTe-Bedampfung auf TEC-7-Glas)

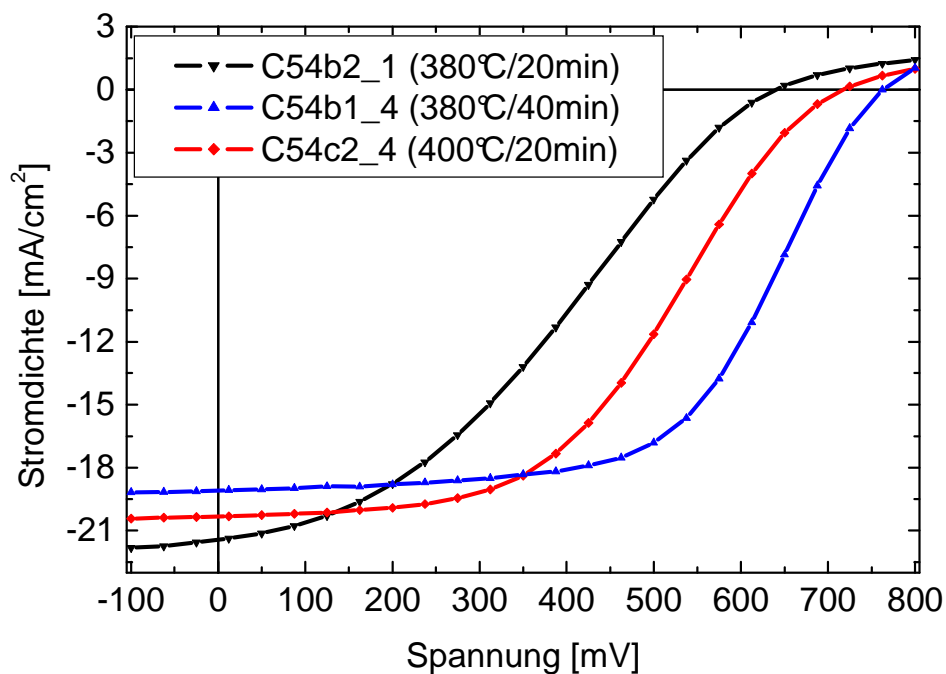


Abbildung 4.18b: I-U-Kennlinien mit verschiedenen Aktivierungsmethoden hergestellte Solarzellen aus Substrat C54 (440°C Substrattemperatur bei CdTe-Bedampfung auf TEC-7-Glas)

Anhand der I-U-Kennlinien wird deutlich, dass eine lange Aktivierung bei 380°C für 40min eindeutig bessere Kennlinien hervorbringt als eine Aktivierung für 20min bei 380°C oder bei 400°C, wie Abbildung 4.18a/b klar zeigt. Bei Probe C54 führt die Aktivierung bei 380°C für 20min dabei zu deutlich schlechteren Ergebnissen als bei Probe C53 während die Aktivierung für 20min bei 400°C für beide Proben etwa gleiche Ergebnisse liefert. Da bei Substrat C54 eine niedrigere Substrattemperatur bei der CdTe-Bedampfung gewählt wurde (440°C gegenüber 450°C bei Probe C53), sollte auch die Schichtmorphologie eine andere sein, so dass verschiedene Formen der Aktivierung zu einer unterschiedlichen Reaktion der Schicht führen könnten. Welchen Einfluss die Substrattemperatur auf die Korngrößen und Schichtdicken der Proben hat, wurde in (39) untersucht. In Abbildung 4.19 wird noch einmal deutlich, dass eine geringere Substrattemperatur kleinere Korngrößen zur Folge hat. Dieser Unterschied in der Schichtmorphologie sollte für die unterschiedliche Reaktion der Proben C53 und C54 auf die Aktivierung bei einer Temperatur von 400°C für 20min verantwortlich sein. Für kleinere Korngrößen ist eine Aktivierung für 20min bei 380°C nicht ausreichend, um die Schichtmorphologie derart zu verändern, dass daraus Solarzellen mit einer möglichst eckigen Kennlinie hergestellt werden könnten. In jedem Fall führt eine Aktivierung bei 380°C für 40min zu den besten Kennlinien und zwar für jede Substrattemperatur zwischen 440°C und 450°C.

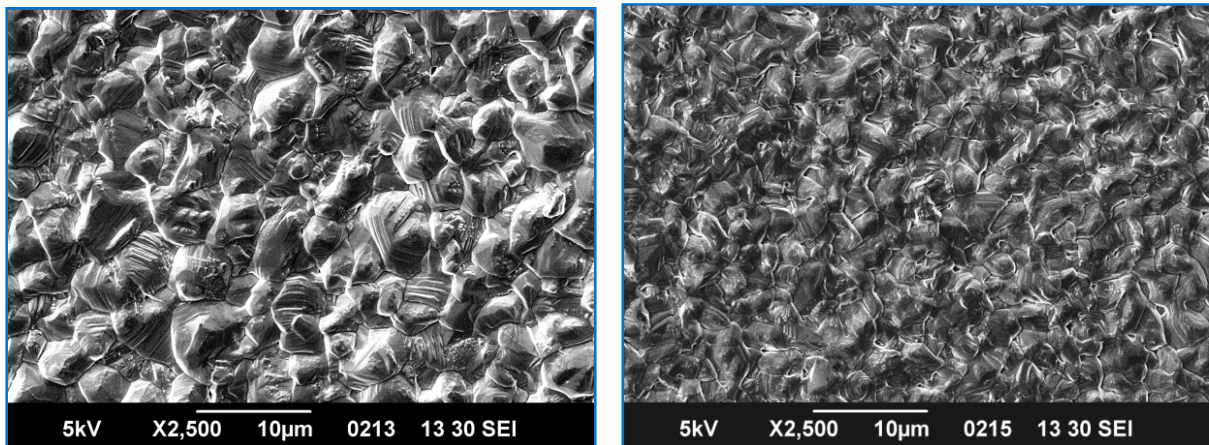


Abbildung 4.19: Oberfläche der CdTe-Schicht von Probe C53 (links, 450°C Substrattemperatur) und Probe C54 (rechts, 440°C Substrattemperatur)

Die Aktivierung für 40min bei 380°C zeigt für die durchgeführten Messungen Kennlinien mit einem wesentlich höheren Füllfaktor und höheren Leerlaufspannungen, die im Falle von Probe C54 allerdings mit einer geringen Kurzschlussstromdichte verbunden sind. In (26) wird festgestellt, dass eine Veränderung des Aktivierungsprozesses (Erhöhung der Dicke des CdCl₂-Films) zu einer Verbesserung der Solarzelleneigenschaften führt. Durch eine Verlängerung des Aktivierungsschrittes (längeres Tempern bei gleicher Temperatur) konnte hier ebenso eine Verbesserung der Solarzelleneigenschaften erreicht werden. Als Ergebnis der Versuchsreihe wurde die 40minütige Aktivierung in Zusammenhang mit der Verwendung des TEC-7-Glases und der neuen Heizkurve als neuer Standard definiert. Der Einfluss der Art der

Aktivierung wurde auch anhand von Messungen der Quantenausbeute untersucht. Abbildung 4.20 zeigt exemplarisch das Ergebnis dieser Messung am Beispiel von Probe C53.

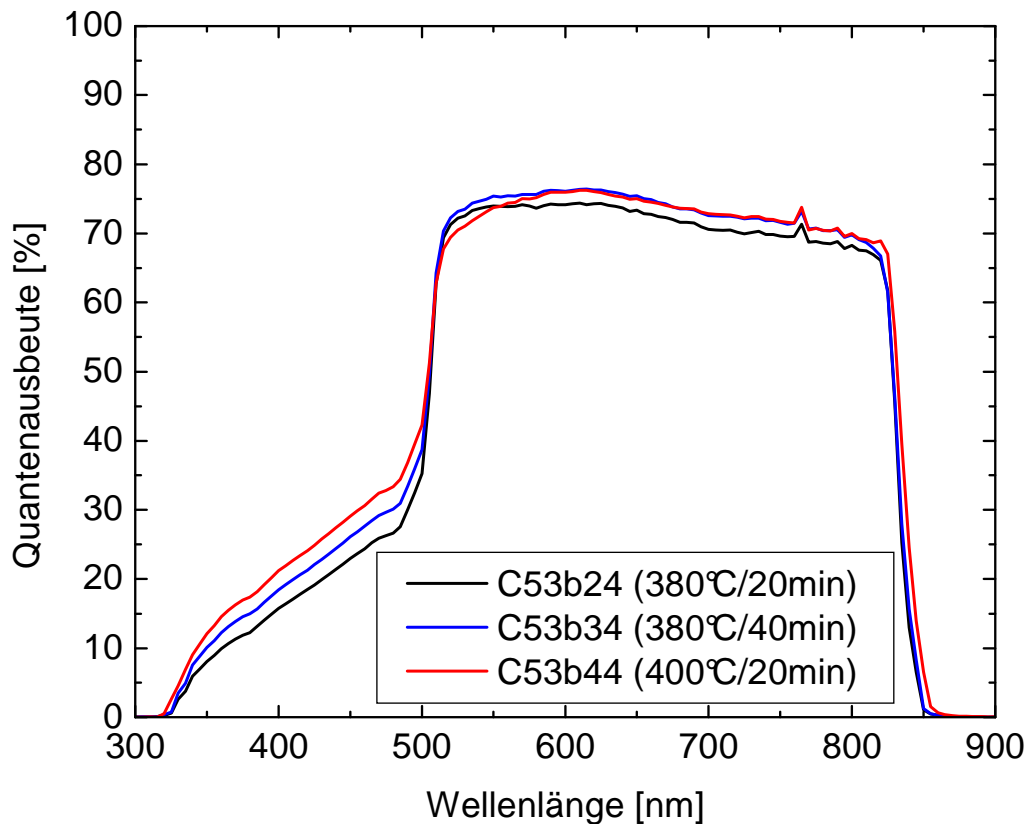


Abbildung 4.20: Vergleich der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Aktivierungsmethode

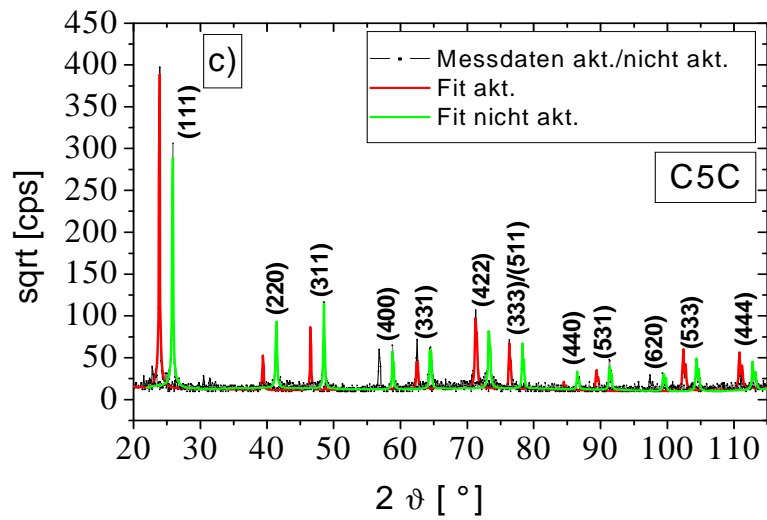
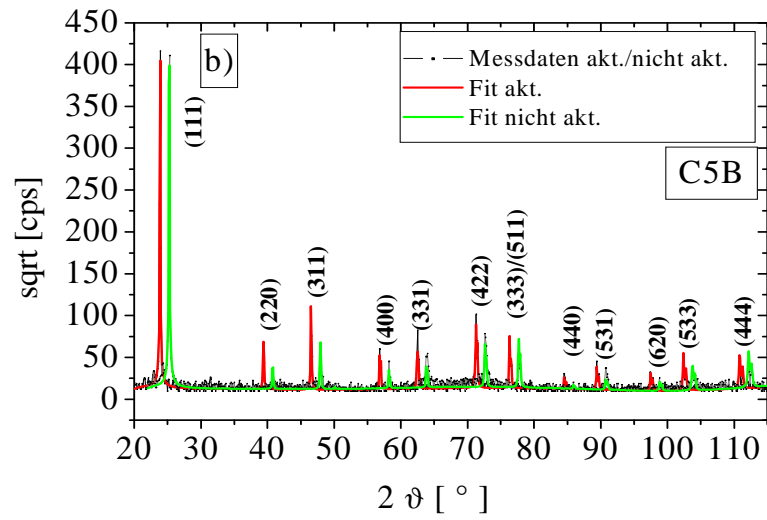
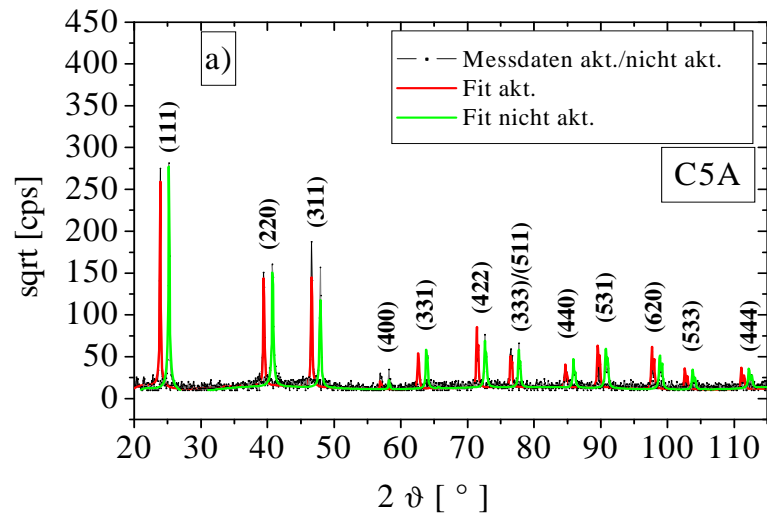
Die Aktivierung bei 400°C für 20min führte zu einer höheren Quantenausbeute im Bereich zwischen 300nm und 500nm, was für eine bessere Durchmischung des CdS/CdTe-Übergangs spricht. Sie zeigt jedoch bei 500nm eine stärker ausgewaschene Flanke, als bei der Aktivierung für 40min bei 380°C, erreicht aber ebenso bei etwa 600nm ein Maximum von knapp 80%. Die beiden neuen Aktivierungsmethoden haben im wichtigen Wellenlängenbereich zwischen 500nm und 800nm eine höhere Quantenausbeute als die Aktivierung bei 380°C für 20min. Dass die Aktivierung bei 400°C für 20min dennoch ein deutlich schlechteres Strom-Spannungs-Verhalten hat, kann auch daran liegen, dass die höhere Temperatur bei der Aktivierung zu unerwünschten Effekten führt, vor allem beim Serien- und Parallelwiderstand. Die verstärkte Umwandlung der CdS-Schicht in einen $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ -Komplex bei der hohen Aktivierungstemperatur kann ebenso zu schlechteren Solarzeleigenschaften führen, wenn die reine CdS-Schicht dabei zu dünn wird. In Tabelle 4.10 sind die Solarzeleigenschaften der Proben mit verschiedenen Aktivierungen dargestellt. Die bereits in Tabelle 4.7 dargestellten Ergebnisse sind als Vergleich nochmal aufgeführt.

Zelle	Aktivierung	U_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm ²]	R_s [Ω cm ²]	R_p [Ω cm ²]	FF	η [%]
C50a1_1	400°C/20min	647	19,7	17	402	0,42	5,3
C50a2_4	380°C/20min	743	20,2	14	410	0,5	7,5
C51c3_4	400°C/20min	662	20,4	14	647	0,46	6,2
C51c2_4	380°C/40mi	725	21,2	12	1100	0,57	8,6
C53b2_1	380°C/20mi	739	19	12	655	0,57	8,1
C53b4_4	400°C/20mi	688	20,2	13	647	0,49	6,8
C53b3_4	380°C/40mi	759	20,2	11	776	0,59	9,0
C54b2_1	380°C/20mi	642	21,6	18	182	0,34	4,7
C54c2_4	400°C/20mi	717	20,4	15	852	0,46	6,8
C54b1_2	380°C/40mi	770	19,8	13	931	0,56	8,6

Tabelle 4.10: Eigenschaften mit verschiedener Aktivierung hergestellter Solarzellen

Das Ergebnis des Versuches ist bemerkenswert. Für die Aktivierung bei 380°C für 40min wurden Wirkungsgrade von bis zu 9% gemessen. Auch die Parallelwiderstände sind teilweise über 1000 Ω cm² sehr hoch. Vor allem aber durch die hohen Leerlaufspannungen von bis zu 780mV (in der Tabelle nicht aufgeführt) könnten bei einer weiteren Optimierung des Verfahrens Wirkungsgrade von mehr als 10% erreicht werden.

Außerdem wurde der Einfluss der Aktivierung auf die Kristalle in den Schichten mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht (Abbildung 4.21a-e). In der Literatur werden verschiedene Effekte der CdCl₂-Aktivierung auf die Kristallorientierung beschrieben. Die zunächst bevorzugte Ausrichtung der CdTe-Körner ist bei den gegebenen Temperaturen die (111)-Richtung. CdTe-Schichten, die mit dem PVD-Verfahren hergestellt wurden, neigen nach der Aktivierung eher zu einer statistischen Gleichverteilung der Kristallausrichtung bei Abnahme der Intensität des (111)-Reflexes (6). Für CSS-CdTe-Schichten wurde dagegen auch beobachtet, dass die Aktivierung keinen Einfluss auf die Kristallausrichtung hat, gerade wenn die Körner der Schicht unmittelbar nach der Abscheidung schon eine Größe von mehreren Mikrometern haben (43).



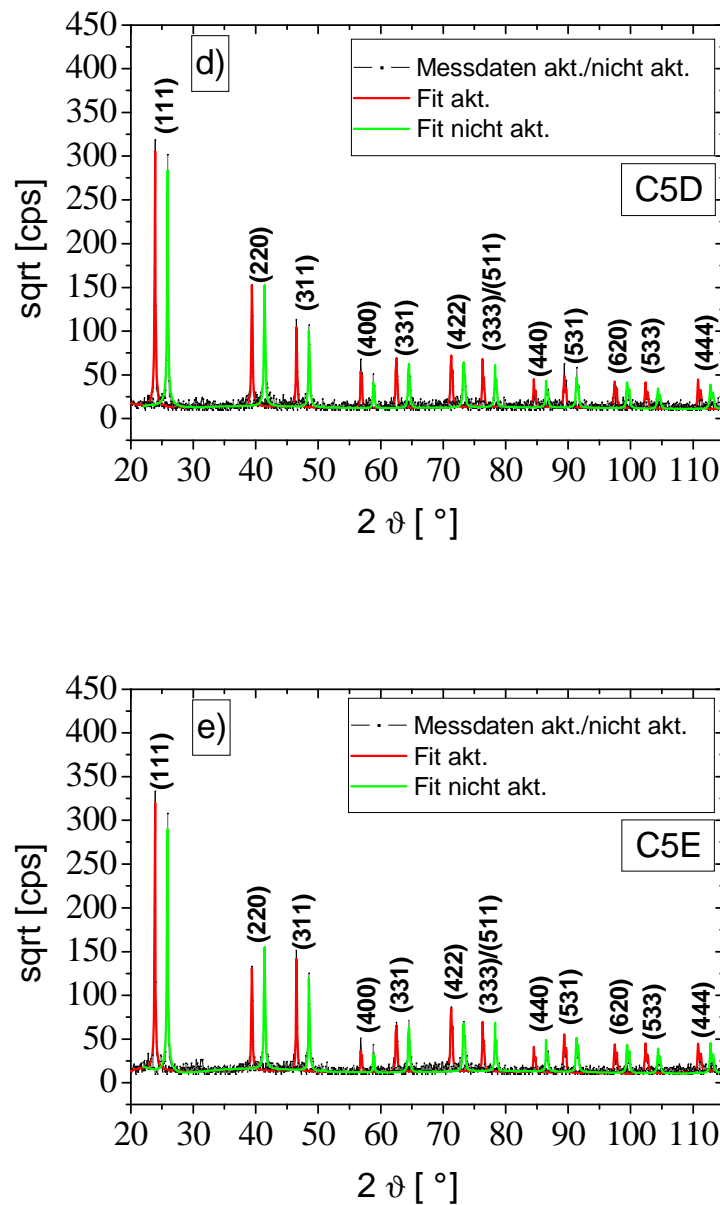


Abbildung 4.21a-e: Vergleich der XRD-Spektren einer aktivierten und nicht aktivierten (zur besseren Übersichtlichkeit +2° verschoben) CdTe-Schicht auf a) Borofloatglas, b) Antecfloatglas, c) TEC-7-Glas, d) TEC-8 Glas, e) AFG-Glas

Abbildung 4.21a-e zeigt den Einfluss der Aktivierung auf die Kristallorientierung mit neuer Heizkurve hergestellter CdTe-Schichten. Eine Veränderung der Kristallausrichtung ist nur beim Antecfloatglas und beim TEC-7-Glas zu erkennen. Dabei handelt es sich jedoch um unterschiedliche Effekte. Beim Antecfloatglas ist offensichtlich die Tendenz zu einer Gleichverteilung nach der Aktivierung zu erkennen, wobei der (111)-Reflex seine Intensität jedoch behält. Vor allem der (220)-Reflex hat seine Intensität etwa vervierfacht. Beim TEC-7-Glas ist ein vollkommen anderer Effekt zu sehen. Der (111)-Reflex hat nach der Aktivierung eine deutlich höhere Intensität, während andere Reflexe teilweise sehr stark abnehmen, wie der (220)- und (311)-Reflex und andere deutlich zunehmen wie der (422)- und (533)-Reflex.

Für andere Substratgläser sind vereinzelte Veränderungen zu sehen, aber keine klare Tendenz ist festzustellen. Der Aktivierungsprozess hatte bei diesen Proben offensichtlich keine Umstrukturierung zu Folge. Interessant ist, dass gemäß der REM-Aufnahmen von Abbildung 4.17 das Antecfloatglas und das TEC-7-Glas nach der Abscheidung der CdTe-Schicht die geringsten Korngrößen haben. Eine Umstrukturierung und ein Kornwachstum der Schicht treten demnach bevorzugt bei solchen Schichten auf, die nach der CdTe-Abscheidung noch relativ kleine Korngrößen hatten. Der Einfluss der Aktivierung auf die Schichtmorphologie wurde schließlich auch mit dem Elektronenmikroskop untersucht und exemplarisch für die Proben C5B und C5C in Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23 dargestellt. Die Aufnahmen der übrigen in diesem Abschnitt beschriebenen Schichten sind in Anhang C dargestellt.

Wie in Abbildung 4.22 zu sehen ist, kommt es im Falle von Probe C5B mit Antecfloatglas als Substrat zu einem deutlichen Kornwachstum durch den Aktivierungsschritt (Anstieg der häufigsten Korngröße von $1,6\mu\text{m}$ auf $2,5\mu\text{m}$). Um die Korngrößen zu bestimmen wurden die REM-Bilder dabei in ein Grafikprogramm eingefügt und die einzelnen Körner als kreisförmig angenähert ausgemessen. In der Detailansicht wird der Unterschied noch deutlicher. Hier ist zu sehen, dass nicht nur die Körner im Mittel durch den Aktivierungsschritt größer werden, sondern auch die Gräben zwischen den Körnern weniger ausgeprägt sind, die Schicht also insgesamt einen kompakteren Eindruck macht. Vereinzelt sind jedoch noch immer Löcher in der Schicht zu sehen. Die Körner sind außerdem an ihrer Oberfläche strukturiert und zeigen keine scharfen Kanten mehr. Rückstände der CdCl_2 -Aktivierung sind trotz Reinigung mit Methanol vor allem in der Detailansicht noch deutlich zu sehen.

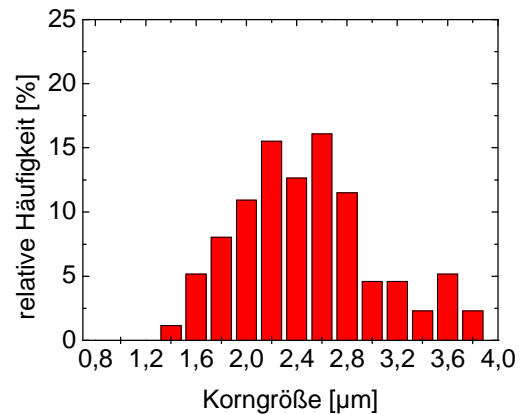
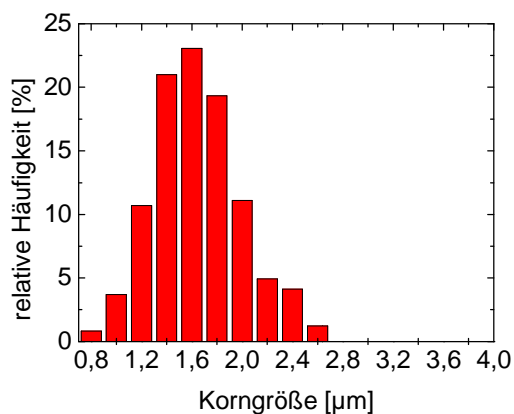
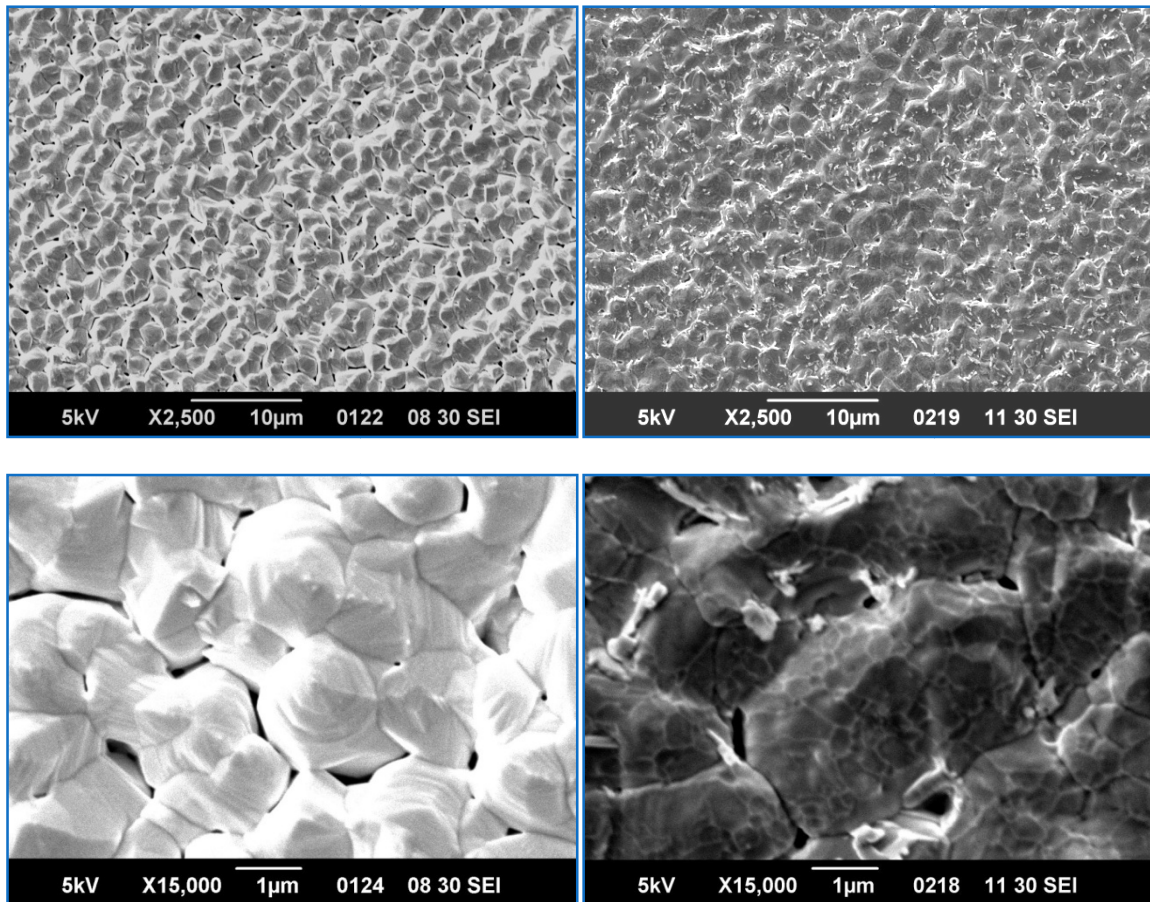


Abbildung 4.22: Oberfläche der CdTe-Schicht, Detailansicht der Körner und Korngrößenverteilung von Probe C5B (Antefloatglas) vor (links) und nach (rechts) der Aktivierung (vgl. Abbildung 4.17b)

Betrachtet man dagegen die CdTe-Schicht auf TEC-7-Glas, welche bereits vor der Aktivierung Korngrößen von mehreren Mikrometern hatte, so ist nach der Aktivierung kein Unterschied in der Schichtmorphologie zu erkennen (Abbildung 4.23a/b). Die Rückstände der CdCl_2 -Aktivierung sind auch hier in Form stäbchenförmiger Kristallite deutlich zu sehen.

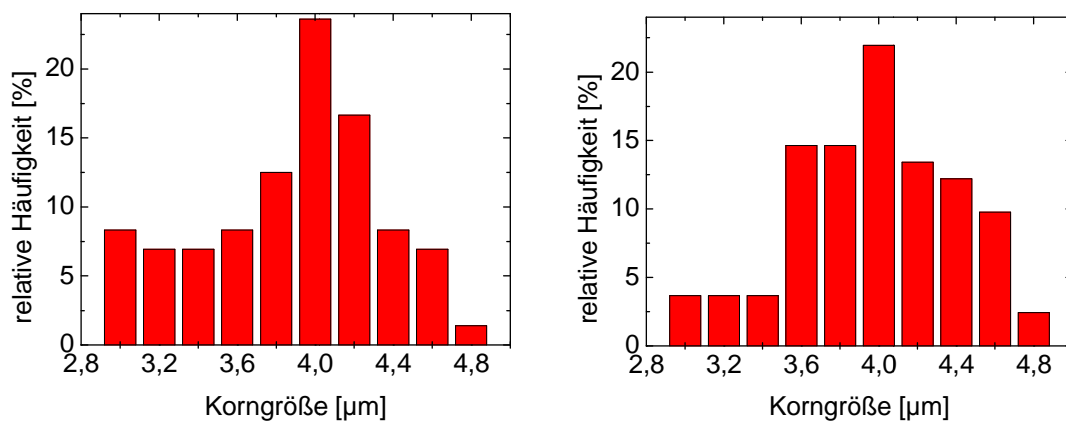
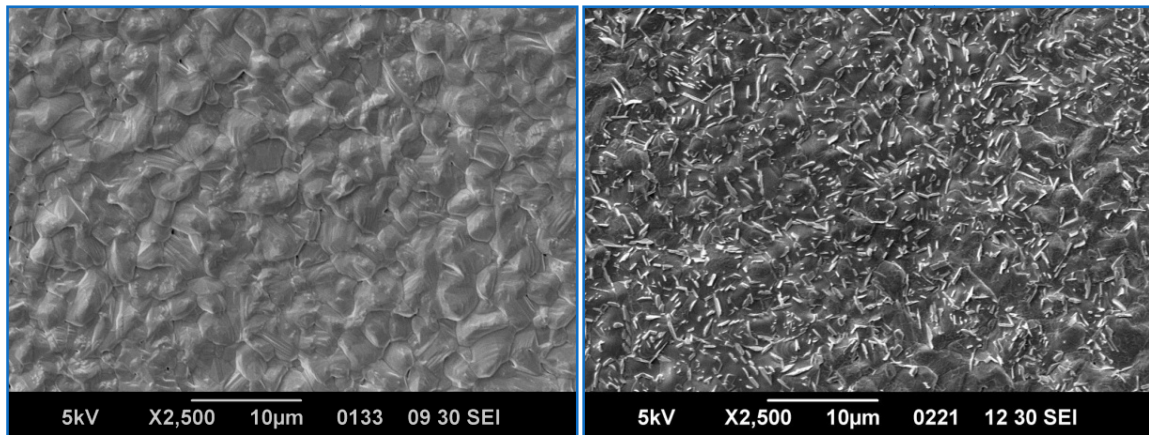


Abbildung 4.23: Oberfläche der CdTe-Schicht und Korngrößenverteilung von Probe C5C (TEC-7-Glas) vor (links) und nach (rechts) der Aktivierung (rechts)

4.3.4 Solarzelleneigenschaften mit optimierter Heizkurve

Die mit der neuen Heizkurve und dem neuen Aktivierungsverfahren hergestellten Solarzellen auf unterschiedlichen Substraten wurden schließlich auch auf ihre Solarzelleneigenschaften hin untersucht. Die sonstigen Herstellungsparameter entsprechen dem bisherigen Standardverfahren. Das heißt die Reinigung der Glassubstrate erfolgte wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben. Das Ätzen der mit Methanol von CdCl_2 gereinigten CdTe-Oberfläche erfolgte für etwa 40s mit einer NP-Ätzlösung. Die Proben wurden danach kurz in Methanol gelagert und anschließend mit einer 750nm dicken Mo-Schicht als Rückkontakt versehen. Die Ergebnisse der Kennlinienmessungen sind in Tabelle 4.11 dargestellt.

Zelle	Substrat/TCO	U_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm ²]	R_s [Ωcm ²]	R_p [Ωcm ²]	FF	η [%]
C5Ad2_3	Antecfloatglas/ITO	498	2,6	13	288	0,39	0,5
C5Bb4_4	Borofloatglas/ITO	579	7,9	16	102	0,37	0,7
C5Cc1_5	TEC-7-Glas/FTO	753	18,5	13	1244	0,57	7,9
C5Dc4_3	TEC-8-Glas/FTO	703	21,4	20	494	0,49	7,4
C5Ea3_3	AFG-Glas/FTO	635	14,7	22	76	0,39	3,6

Tabelle 4.11: Eigenschaften der jeweils besten gemessenen Bereiche der Solarzellen auf unterschiedlichen Substratgläsern (vgl. Tabelle 4.8 für TCO und Glassubstrat)

Aus der Tabelle wird deutlich, dass der neue Herstellungsprozess für das TEC-7-Glas optimiert ist. Wurde ITO als TCO verwendet, wurden nur noch unzureichende Solarzelleneigenschaften gemessen. Entweder die neue Heizkurve oder, was wahrscheinlicher ist, die lange Aktivierung hat einen deutlich schlechten Einfluss auf die mit ITO beschichteten Substrate, die nur noch sehr kleine Kurzschlussstromdichten und Parallelwiderstände vorweisen. Auch die Leerlaufspannung ist deutlich schlechter als bei FTO-beschichteten Substratgläsern. Die Ursache könnte einerseits eine Reaktion des ITO mit dem CdS sein oder andererseits könnte das ITO an sich durch die lange Aktivierung instabil werden.

Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 zeigen die I-U-Kennlinien der jeweils besten gemessenen Bereiche einer Probe beziehungsweise alle gemessenen Kennlinien der Probe C5C (TEC-7-Glas). Das TEC-7-Glas hat deutlich die höchste Leerlaufspannung mit etwa 750mV und auch den besten Füllfaktor, hat aber eine geringere Kurzschlussstromdichte als die Kennlinie des TEC-8-Glases. In Abbildung 4.25 wird deutlich, dass die Kennlinie von C5C zwar sehr gut reproduzierbar ist, beim Kurzschlussstrom aber stark streut. An dieser Stelle besteht offensichtlich noch Optimierungsbedarf. Eine Erhöhung des Kurzschlussstromes könnte durch eine Reduktion der CdTe-Schicht erreicht werden, oder aber durch eine Optimierung der CdS-Fensterschicht, die hier nur etwa 60nm dünn ist.

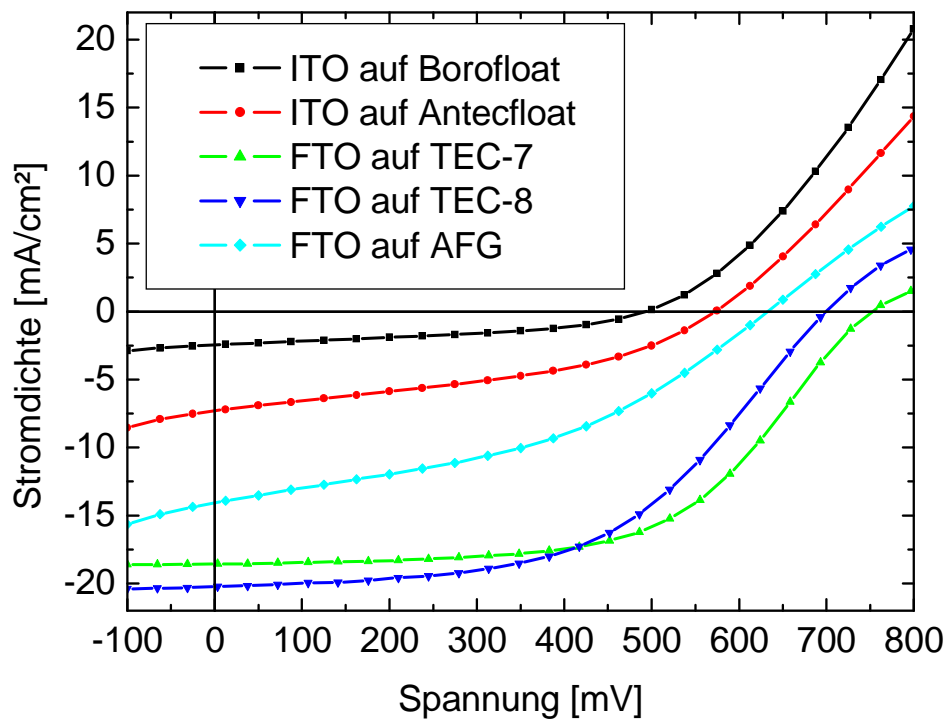


Abbildung 4.24: Kennlinien der jeweils besten Probenbereiche auf unterschiedlichen Substraten; verwendet wurden die Proben C5A (Borofloatglas), C5B (Antecfloatglas), C5C (TEC-7-Glas), C5D (TEC-8-Glas), C5E (AFG-Glas)

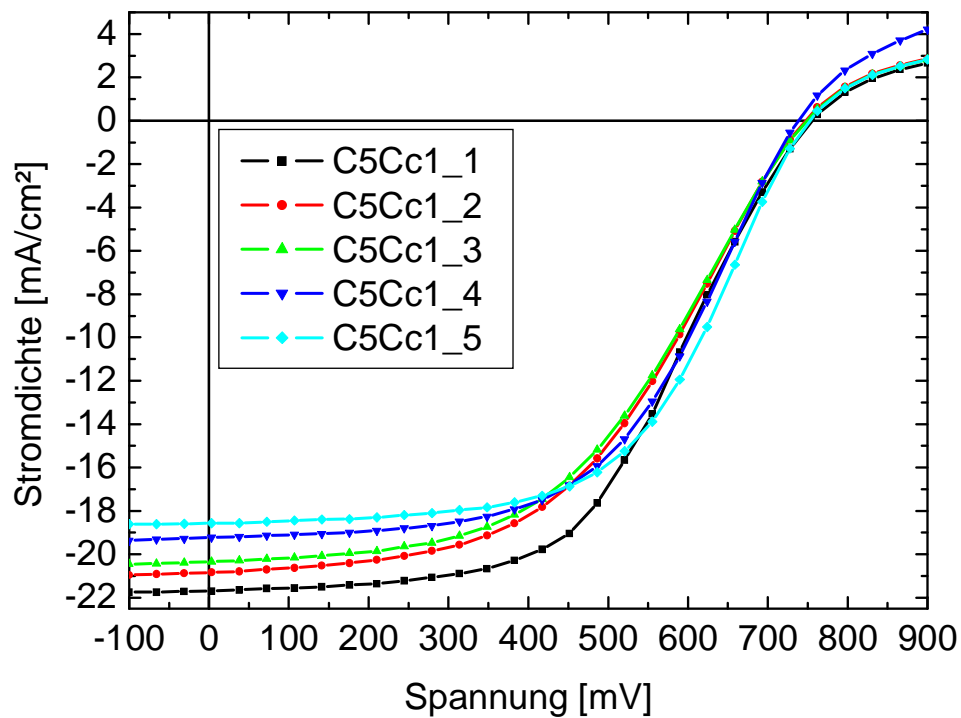


Abbildung 4.25: Kennlinien von Probe C4Cc1 (TEC-7-Glas)

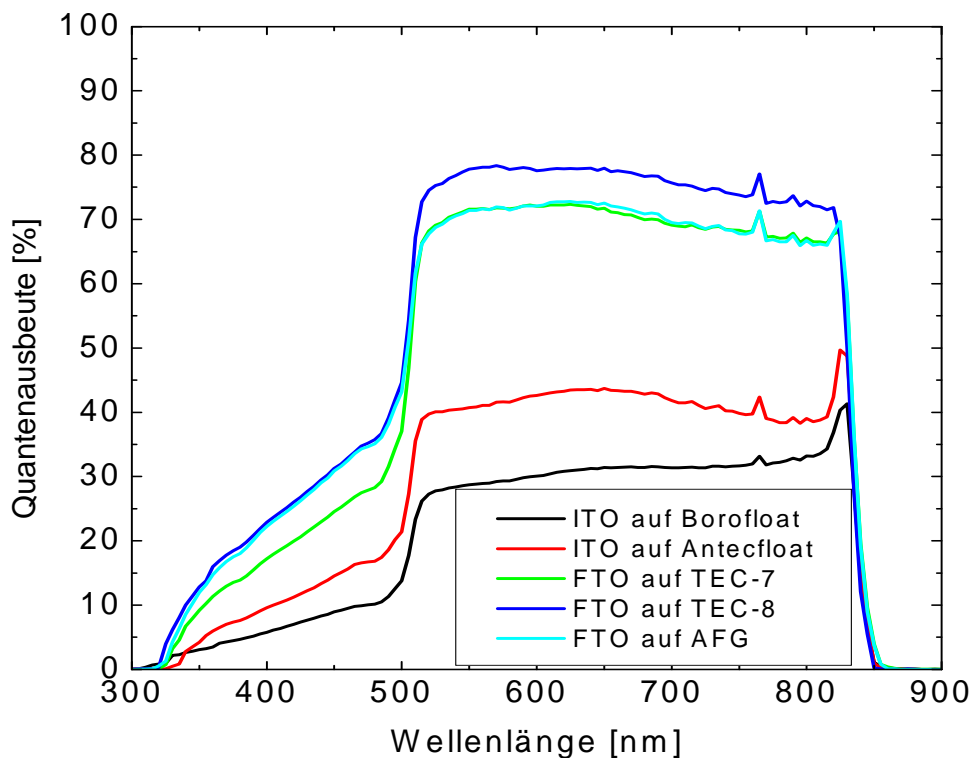


Abbildung 4.26: EQE-Spektren von Solarzellen auf unterschiedlichen Substraten verwendet wurden die Proben C5A (Borofloatglas), C5B (Antecfloatglas), C5C (TEC-7-Glas), C5D (TEC-8-Glas), C5E (AFG-Glas)

Abbildung 4.26 zeigt die Quanteneffizienz-Spektren der auf verschiedenen Substraten hergestellten Solarzellen. Das Einsetzen der Absorption von CdTe bei etwa 860nm und von CdS bei etwa 520nm ist deutlich zu sehen. Die Spitzen in den Spektren bei etwa 775nm sind vermutlich auf Fehler in der Kalibrierung zurückzuführen. Die ITO-beschichteten Substrate zeigen hier nur eine sehr geringe Qualität sowohl im Absorptionsbereich des CdS zwischen 300nm und 500nm als auch für höhere Wellenlängen. Offensichtlich hat die Solarzelle auf TEC-8-Glas die höchste Quantenausbeute, was daran liegen kann, dass das Glas mit 2,3mm Dicke noch dünner ist, als das TEC-7-Glas (3mm dick). Erstaunlicherweise zeigt das AFG-Glas eine sehr gute Quanteneffizienz zwischen 300nm und 500nm, obwohl es mit einer Glasdicke von 3,2mm wesentlich dicker als das TEC-8-Glas ist (2,3mm), welches in diesem Wellenlängenbereich annähernd die gleiche Quanteneffizienz hat.

Der nächste Abschnitt wird sich damit beschäftigen, durch Variation sowohl der CdS-Schicht als auch durch eine Reduktion der CdTe-Schicht die Quantenausbeute zu optimieren. Es soll damit versucht werden, die Stromdichten derart zu erhöhen, dass reproduzierbar Solarzellen mit Wirkungsgraden um 9% am IFK hergestellt werden können.

4.4 Optimierung des Herstellungsprozesses für TEC-7-Glas

4.4.1 Variation der CdS-Schichtdicke

Um die Solarzelleneigenschaften weiter zu verbessern, wurden die Parameter der CdS-Aufdampfung (Tiegel-/Substrattemperatur, Aufdampfdauer) variiert. Sowohl dünnere als auch dickere Schichtdicken von CdS wurden untersucht. Tabelle 4.12 zeigt die Aufdampfparameter, die zur Herstellung verschiedener CdS-Schichten eingestellt wurden.

Substrat	Probe	T(Tiegel) [°C]	T(Substrat) [°C]	Bedampfungszeit [s]	CdS-Dicke
C5F	d2	680	500	90	45nm
C5G	b2	680	500	120	60nm
C5I	b3	680	500	180	100nm
C5O	b2	700	480	120	300nm
C5K	c3	700	500	120	160nm

Tabelle 4.12: Aufdampfparameter von CdS

Als Glassubstrate wurde für alle Proben TEC-7-Glas verwendet. Die Beschichtung mit CdTe erfolgte nach dem Standardverfahren mit neuer Heizkurve, die Aktivierung wurde für 40min ab 360°C (bei 380°C Solltemperatur) durchgeführt. Auch alle weiteren Herstellungsschritte wurden nicht verändert. Die Schichtdicke von Probe C5K wurde mit dem Dektak gemessen. Die Probe C5G wurde mit denselben Parametern hergestellt wie die in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Proben. Die Schichtdicke sollte demnach im Bereich zwischen 50nm und 60nm liegen. Für die Proben C5F und C5I wurden die Bedampfungszeiten variiert. Geht man davon aus, dass die Schichtdicke für kurze Bedampfungszeiten und konstante Substrat-/Tiegeltemperaturen linear mit der Bedampfungszeit steigt, ergeben sich die oben angegebenen Schichtdicken. Die CdS-Schichtdicke von Probe C5O wurde anhand einer Bruchkantenaufnahme mit dem Elektronenmikroskop bestimmt (Anhang D). Die Zeitdifferenz der Bedampfungsdauer zwischen Probe C5F und C5I beträgt 90s. In dieser relativ kurzen Zeit heizt sich das Substrat C5I weiter auf und wird wärmer als Probe C5F, womit auch die Abdampfrate ansteigt. Die Aufheizung des Substrates bei geöffnetem Shutter beträgt etwa 5°C/min (Abbildung 4.5) und verringert sich mit längeren Zeiten. Bei einem weiterhin konstanten CdS-Dampfdruck in der CSS-Kammer kann also ein nahezu lineares Wachstum der CdS-Schicht in Abhängigkeit von der Bedampfungsdauer (bei den hier verwendeten Temperatur- und Zeitparametern) angenommen werden. Welchen Einfluss die Variation der Temperaturparameter bei der Bedampfung auf die Schichtdicke hat, ist unbestimmt und muss für jede Probe separat untersucht werden.

Für die Dicke der CdS-Fensterschicht ergibt sich ein grundsätzliches Problem. Wird die Schicht zu dick hergestellt, absorbiert sie im Bereich zwischen 300nm und 500nm bereits einen Großteil des einfallenden Lichtes. Dafür können aber bessere elektronische Eigenschaften des CdS/CdTe Heteroübergangs erwartet werden. Romeo fand für HVE-abgeschiedene CdS-Schichten eine optimale Dicke von 300nm. Die optische Transmission kann mit dünnen CdS-Schichten (mit dem CBD-Verfahren) optimiert werden (26). Eine hohe Quantenausbeute im niedrigen Wellenlängenbereich (300nm bis 500nm) ist die Folge. Dafür

weisen dünne Schichten eine starke Inhomogenität auf. Mikroskopische Kurzschlüsse sind die Folge und auch die Gefahr der Durchmischung der gesamten CdS-Schicht mit der CdTe-Schicht bei genügend intensiver Aktivierung steigt, was die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle entscheidend beeinträchtigt. In Tabelle 4.13 ist das Ergebnis der Untersuchung anhand der Solarzelleneigenschaften der Proben unterschiedlicher CdS-Schichtdicke dargestellt.

Probe	CdS-Dicke [nm]	j_{sc} [mA/cm ²]	U_{oc} [mV]	R_s [Ωcm ²]	R_p [Ωcm ²]	FF	η [%]
C5Fd2_1	45	19,5	705	22	131	0,40	5,5
C5Gb2_4	60	20,6	733	13	947	0,54	8,2
C5lb3_1	100	20,3	742	14	758	0,50	7,6
C5Kc3_4	160	17,6	745	13	1511	0,58	7,7
C5Ob2_1	300	18,0	751	12	1916	0,60	8,1

Tabelle 4.13: Eigenschaften der jeweils besten gemessenen Bereiche der untersuchten Proben

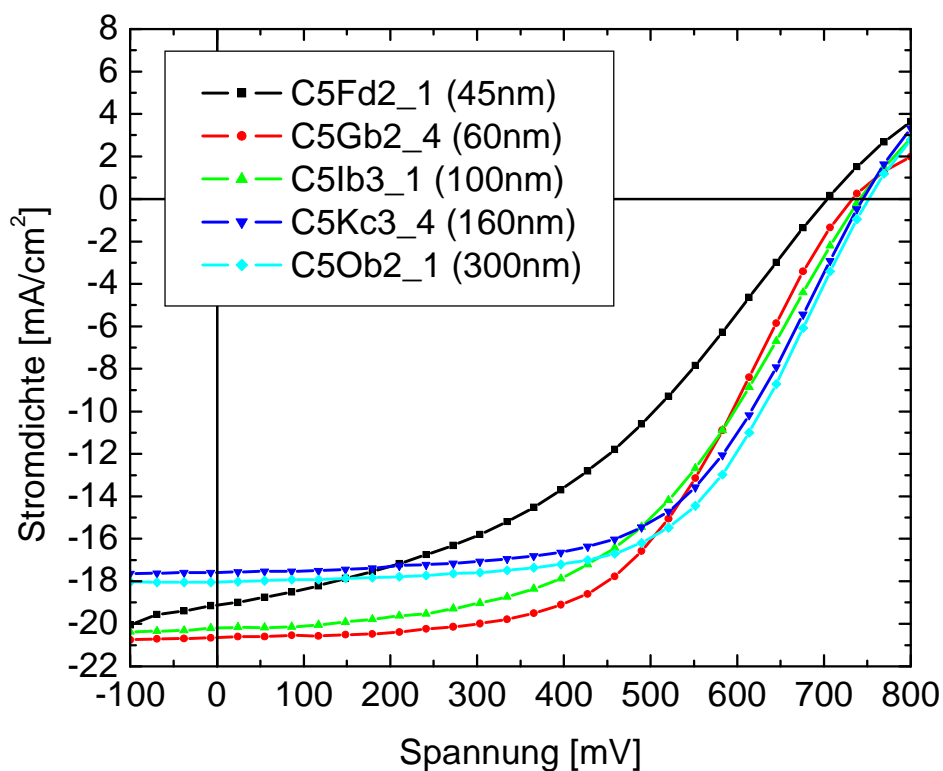


Abbildung 4.27: I-U-Kennlinien der jeweils besten gemessenen Bereiche der untersuchten Proben; (In der Legende ist zusätzlich die CdS-Schichtdicke angegeben, vgl. Tabelle 4.12.)

Tabelle 4.13 und Abbildung 4.27 zeigen, dass eine CdS-Schichtdicke unter 60nm (Probe C5F) zu keiner Verbesserung der Solarzelleneigenschaften führt, sondern eher einen gegenteiligen Effekt hat. Der Füllfaktor und der Parallelwiderstand sind zu gering, während der Serienwiderstand zu hoch ist. Auffällig ist, dass Füllfaktor, Leerlaufspannung und

Parallelwiderstand für zunehmende CdS-Schichtdicke ansteigen, während die Kurzschluss-Stromdichte nachlässt (C5G, C5K, C5O). Dieses Ergebnis kann auf eine höhere Absorption von Photonen in der dickeren CdS-Schicht zurückgeführt werden. Der Serienwiderstand ist für alle Proben noch recht hoch ($>12\Omega\text{cm}^2$). Während die Ergebnisse dünnerer CdS-Schichten bei der Untersuchung am Solarsimulator relativ weit streuten, war für dickere Schichten auch eine Verbesserung in der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu beobachten.

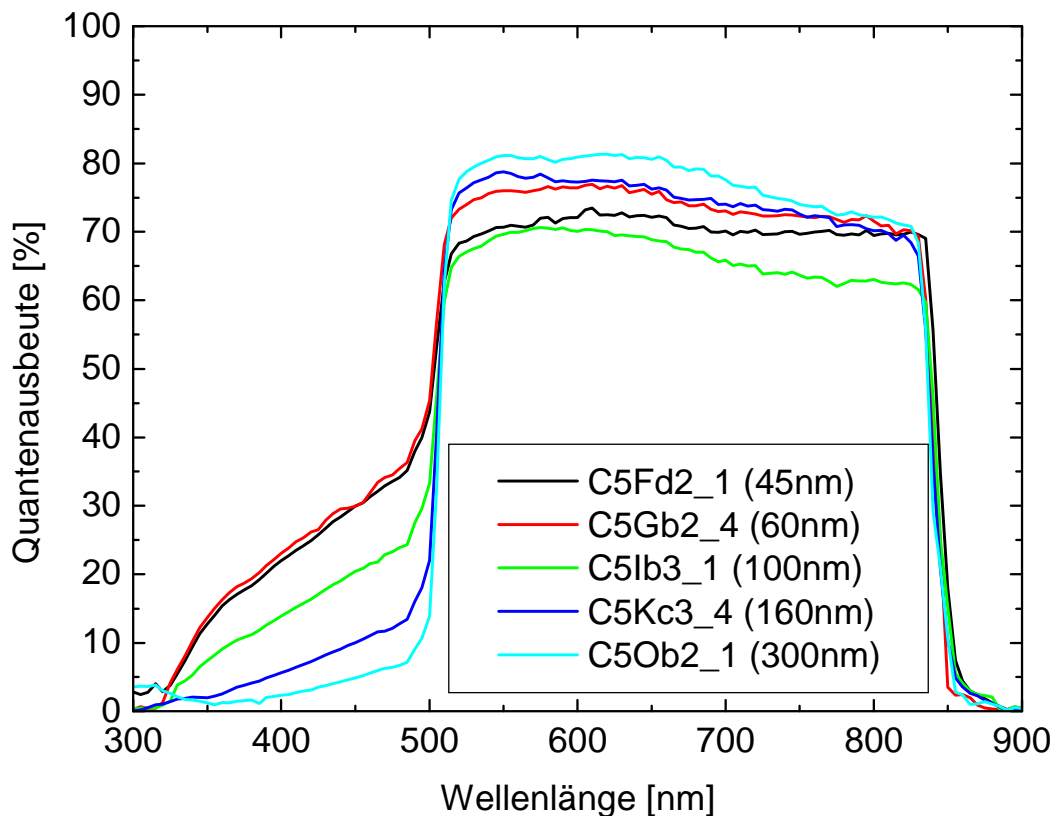


Abbildung 4.28: EQE-Spektren der Proben mit verschiedenen CdS-Schichtdicken; In der Legende ist zusätzlich die CdS-Schichtdicke angegeben, vgl. Tabelle 4.12.)

Abbildung 4.28 zeigt die EQE-Spektren der für den Versuch verwendeten Proben. Dort ist zu sehen, dass eine deutliche Korrelation zwischen Schichtdicke und Quantenausbeute im Bereich zwischen 300 und 500nm besteht. Die Stromdichte steigt tendenziell mit abnehmender CdS-Schichtdicke an. Im Bereich zwischen 500 und 800nm ist die Quantenausbeute mit zunehmender CdS-Schichtdicke tendenziell höher. Die beste Solarzelle wurde in diesem Versuch mit einer 60nm dicken CdS-Schicht (C5G) hergestellt, für welche die höchste Kurzschlussstromdichte gemessen wurde. Eine dünnere Schicht (C5F), führt zu einem schlechten Füllfaktor, während dickere Schichten (C5K und C5O) sogar bessere Füllfaktoren erreichen. Um die hohen Füllfaktoren zu erhalten und zu besseren Wirkungsgraden zu gelangen, muss die Kurzschlussstromdichte, zum Beispiel durch Reduktion der CdTe-Schicht erhöht werden. Welchen Einfluss die CdTe-Schichtdicke auf die Kenngrößen der Solarzelle hat, wird im nächsten Abschnitt untersucht.

4.4.2 Reduktion der CdTe-Schichtdicke

Um die elektronischen Eigenschaften der Solarzellen zu verbessern, wurde versucht, die CdTe-Schichtdicke zu reduzieren. Durch eine Reduktion der Schichtdicke auf den Bereich der Breite der Raumladungszone soll erreicht werden, dass weniger Ladungsträger rekombinieren. Dabei wurden 2 Möglichkeiten der Schichtdickenreduktion untersucht. Zum einen wurde versucht, die CdTe-Schichtdicke durch Variation der Aufdampfparameter (vor allem durch Verkürzen der Aufdampfzeit) zu verringern. Bei einer bekannten konstanten Aufdampfrate ist durch eine Variation der Aufdampfzeit eine relativ genaue Aussage über die erhaltenen Schichtdicken möglich. Zum anderen wurde versucht, eine bereits vorhandene CdTe-Schicht teilweise wegzuzüßen. Das Behandeln der Schicht mit Säure kann unvorhersehbare Folgen für die Restschicht haben. Das Entstehen von Löchern dürfte dabei kaum kontrollierbar sein.

In einem ersten Versuch zur Reduktion der CdTe-Schichtdicke wurde das CdTe mit einer 0,5%igen Brom-Methanol-Ätzlösung (BM-Ätzlösung) behandelt. Aus früheren Versuchen war bekannt, dass die Ätzrate etwa 2-3µm pro Minute beträgt. Die Proben C54 und C5F wurden für den Versuch benutzt. C5F ermöglichte gleichzeitig die Untersuchung des Einflusses einer dünneren CdS-Schicht. Die absolute Dicke der CdS-Schichten beträgt für Probe C54 etwa 60nm, für Probe C5F etwa 45nm. Die Reduktion der CdTe-Schichtdicke erfolgte durch die Behandlung der Probe in der BM-Lösung für eine Minute. Die Schichtabtragung beträgt somit 2-3µm, also etwa ein Drittel der ursprünglichen Schichtdicke von 9µm (die sich bei den verwendeten CdTe-Aufdampfparametern ergibt). Anschließend wurden die Proben 40 Minuten CdCl₂-aktiviert, NP-geätzt und mit einem 750nm dicken Mo-Rückkontakt versehen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.14 dargestellt.

Zelle	CdS/CdTe-Schichtdicke [nm]	U _{oc} [mV]	j _{sc} [mA/cm ²]	R _s [Ωcm ²]	R _p [Ωcm ²]	FF	η [%]
C54d1	60/9000	770	20	15	536	0,48	7,4
C54c1	60/6000	707	19,5	17	697	0,47	6,4
C5Fc2	45/9000	705	19,9	27	133	0,29	4,1
C5Fc3	45/6000	586	15,8	33	58	0,30	2,8

Tabelle 4.14: Eigenschaften der jeweils besten gemessenen Bereiche der untersuchten Proben

Wie die Tabelle deutlich macht, konnte mit einer Reduktion der Schichtdicke mittels BM-Ätzen keine Verbesserung der Solarzelleneigenschaften erreicht werden. Eine dünne CdS-Schicht führte zusätzlich zu beinahe ohmschem Verhalten der Probe. Die Reduktion der Schichtdicke führte vielmehr zu einem geringen Kurzschlussstrom sowie zu einer kleineren Leerlaufspannung und einem höheren Serienwiderstand.

Offensichtlich bringt das Verringern der CdS-Schichtdicke in Verbindung mit einer dünneren CdTe-Schicht durch einen BM-Ätzschritt keine besseren Ergebnisse. In einem weiteren

Versuch wurde daher der Einfluss dickerer CdS-Schichten und dünnerer CdTe-Schichten durch Variation der jeweiligen Bedampfungszeit auf die Kennlinie untersucht. Tabelle 4.15 zeigt die dabei verwendeten Aufdampfparameter mit den Schichtdicken, die entweder gemessen wurden oder sich für gleiche Temperaturen und unterschiedliche Bedampfungszeiten anhand der Aufdampfrate ergeben.

Zelle	CdS-Parameter	CdS-Dicke [nm]	CdTe-Parameter	CdTe-Dicke [μm]
C5H	680°C/500°C/120s	60	660°C/450°C/90s	5,0
C5I	680°C/500°C/180s	100	660°C/450°C/150s	9,5
C5K	700°C/500°C/120s	160	660°C/450°C/150s	9,5
C5L	700°C/500°C/120s	160	660°C/450°C/120s	6,5

Tabelle 4.15: Aufdampfparameter der verwendeten Substrate; Für CdS und CdTe sind jeweils Tiegeltemperatur, Substrattemperatur und Bedampfungszeit angegeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 dargestellt. Das ausschließliche Verringern der CdTe-Schichtdicke brachte im Falle von Probe C5H keine guten Ergebnisse. Die Leerlaufspannungen sind deutlich geringer, als bei den meisten anderen mit der neuen Heizkurve hergestellten Proben. Auch die Füllfaktoren fallen sehr niedrig aus. Die mit einer dickeren CdS-Schicht durch längeres Aufdampfen versehene Probe C5I zeigt gute Ergebnisse, wie schon in Abschnitt 4.1.1. Jedoch ist der Serienwiderstand viel zu hoch. Die mit einer dickeren CdS-Schicht durch eine höhere Tiegeltemperatur versehenen Proben C5K und C5L zeigen hervorragende Ergebnisse. Vor allem die hohen Parallelwiderstände und Leerlaufspannungen fallen auf. Jedoch ist auch hier keine Verbesserung in der Stromdichte zu erkennen.

Zelle	A [cm^2]	U_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm^2]	R_s [Ωcm^2]	R_p [Ωcm^2]	FF	η [%]
C5Hd2_6	0,59	664	18,8	19	234	0,41	5,19
C5Ic2_2	1,38	753	19,7	18	771	0,43	6,44
C5Kb2_2	1,29	775	19,1	14	1608	0,57	8,37
C5Lc4_1	1,15	760	18,8	13	1450	0,56	8,00

Tabelle 4.16: Eigenschaften der jeweils besten gemessenen Bereiche der untersuchten Proben

Bei langer Aktivierung und dünner CdTe-Schicht sind eine vollständige Durchmischung von CdTe und CdS sowie eine Reaktion mit CdCl_2 durch die gesamte Schichtdicke nicht auszuschließen, was einen negativen Einfluss auf die Solarzelleneigenschaften hätte und damit die schlechten Eigenschaften von Probe C5H erklären würde. Um die CdS-Schichtdicke zu erhöhen scheint das Verfahren mit einer höheren Tiegeltemperatur (was einer höheren Aufdampfrate entspricht) gegenüber dem Verfahren mit einer längeren Bedampfungszeit offensichtlich besser geeignet zu sein, wie der Vergleich der Proben C5I und C5K zeigt. Eine weitere Erklärung für die niedrigen Stromdichten könnte im Falle hoher CdS-Tiegeltemperaturen von 700°C auch sein, dass sich das Substrat bis auf etwa 520°C aufheizt und damit das TCO instabil wird, was eine Trübung des Glases (niedrigere Stromdichten) als auch eine schlechtere Leitfähigkeit (höherer Serienwiderstand) zur Folge haben könnte.

Eine zusätzliche Verringerung der CdTe-Schichtdicke durch BM-Ätzen brachte zunächst keine Verbesserung des Kurzschlussstromes. Die Schichtdicke von Probe C5L wurde jedoch mittels Dektak auf etwa $7\mu\text{m}$ bestimmt, was nach wie vor zu viel sein könnte um Veränderungen in der Stromdichte zu erreichen. Eine weitere Verringerung der CdTe-Schicht (nur 60s bedampfen) in Verbindung mit einer dickeren CdS-Schicht, wie sie für die Proben C5K und C5L aufgedampft wurde, scheint sinnvoll zu sein. In (44) wird beschrieben, dass Absorberschichten unter $4\mu\text{m}$ Dicke zu einer geringen Effizienz der Solarzellen führen. Vor allem Stromdichte und Füllfaktor würden mit geringerer Schichtdicke nachlassen. Dies sei vor allem auf die geringere Absorption der dünneren CdTe-Schicht zurückzuführen. Die höchsten Wirkungsgrade ergeben sich gemäß (44) für $5\mu\text{m}$ dicke Schichten.

Um die Abhängigkeit der Solarzeleigenschaften von der Dicke der CdTe-Schicht zu untersuchen, wurden schließlich Proben mit vollkommen identischen Parametern hergestellt, die sich nur in der Aufdampfzeit des CdTe-Absorbers unterscheiden, also der Zeit, die der Shutter bei den gegebenen Solltemperaturen geöffnet ist. Das verwendete Substrat war TEC-7-Glas, die CdS-Schicht wurde für 2min bei einer Tiegeltemperatur von 700°C und einer Substrattemperatur von 500°C aufgetragen, was einer CdS-Schichtdicke von etwa 160nm entspricht. Die Variation der CdTe-Aufdampfparameter wird in folgender Tabelle gezeigt:

Zelle	Aufdampfparameter	Schichtdicke [μm]
C5K	$660^{\circ}\text{C}/450^{\circ}\text{C}/150\text{s}$	9,5
C5L	$660^{\circ}\text{C}/450^{\circ}\text{C}/120\text{s}$	6,5
C5P	$660^{\circ}\text{C}/450^{\circ}\text{C}/90\text{s}$	4,9
C5N	$660^{\circ}\text{C}/450^{\circ}\text{C}/60\text{s}$	3,5

Tabelle 4.17: Aufdampfparameter (Tiegeltemperatur, Substrattemperatur, Aufdampfzeit) und Schichtdicken der hergestellten CdTe-Schichten

Die Proben wurden schließlich 40min CdCl_2 -aktiviert, gereinigt, NP-geätzt, mit einem Rückkontakt versehen und kontaktiert. Die Schichtdicken wurden über mehrere Punkte am Dektak gemessen und ein Mittelwert berechnet. Beim Präparieren der Schichten für die Kontaktierung kam es bereits zu erheblichen Problemen mit Kurzschlüssen, vor allem in den dünnen Schichten C5P und C5N. Durch das Isolieren der Kurzschlüsse verringerte sich die Fläche der zu vermessenden Solarzelle erheblich. Die gemessenen Bereiche haben daher nur eine relativ kleine Fläche. Das Ergebnis der Messung ist in Tabelle 4.18 dargestellt und ist eindeutig. Leerlaufspannung, Kurzschlussstromdichte, Parallelwiderstand, Füllfaktor und Wirkungsgrad werden mit abnehmender Schichtdicke immer schlechter.

Substrat	Fläche [cm^2]	U_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm^2]	R_s [Ωcm^2]	R_p [Ωcm^2]	FF	η [%]
C5Ka1_4	0,59	756	19,5	12	1763	0,59	8,6
C5Ld4_4	0,76	755	18,1	13	1326	0,57	7,7
C5Pc2_4	0,45	728	18,1	12	1192	0,57	7,6
C5Nb2_2	0,35	677	17,6	10	155	0,52	6,2

Tabelle 4.18: Eigenschaften der jeweils besten gemessenen Bereiche der untersuchten Proben

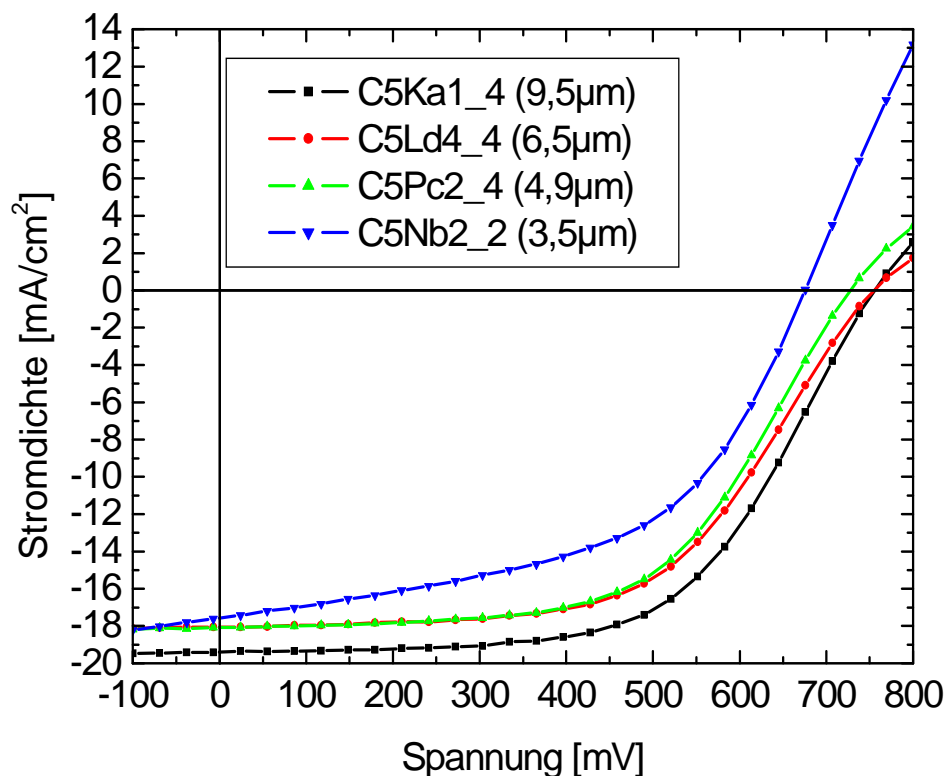


Abbildung 4.29: I-U-Kennlinien der jeweils besten gemessenen Probenbereiche bei 40min Aktivierung; In der Legende ist zusätzlich die CdTe-Schichtdicke angegeben.

Auch anhand der Kennlinien ist der Unterschied zu sehen (Abbildung 4.29). Aus den dicksten Absorberschichten (C5K mit etwa 9,5µm CdTe-Schichtdicke) wurden die besten Solarzellen hergestellt. Zwar liefern die dünnen Schichten Solarzellen mit mehr als 6% Wirkungsgrad, sie sind aber dennoch wesentlich schlechter als Solarzellen, die auf dickeren Absorbern basieren. Ein Grund dafür könnte der Ätzschritt sein. Je dünner die Schicht wird, desto größer und auch unbestimmter ist der Einfluss der NP-Säure auf die Schicht. Das wurde vor allem beim Präparieren deutlich, als ein großer Teil der Schicht aufgrund von Kurzschlüssen nicht vermessen werden konnte.

Auch die Aktivierung sollte für dünne Schichten variiert werden. Ein kürzerer Aktivierungsschritt könnte für dünnere Schichten von Vorteil sein, um die CdS/CdTe-Durchmischung zu optimieren. Abbildung 4.30a/b zeigt den Unterschied in der Schichtmorphologie von dicker (C5K - 9,5µm) und dünner (C5N - 3,5µm) Schicht.

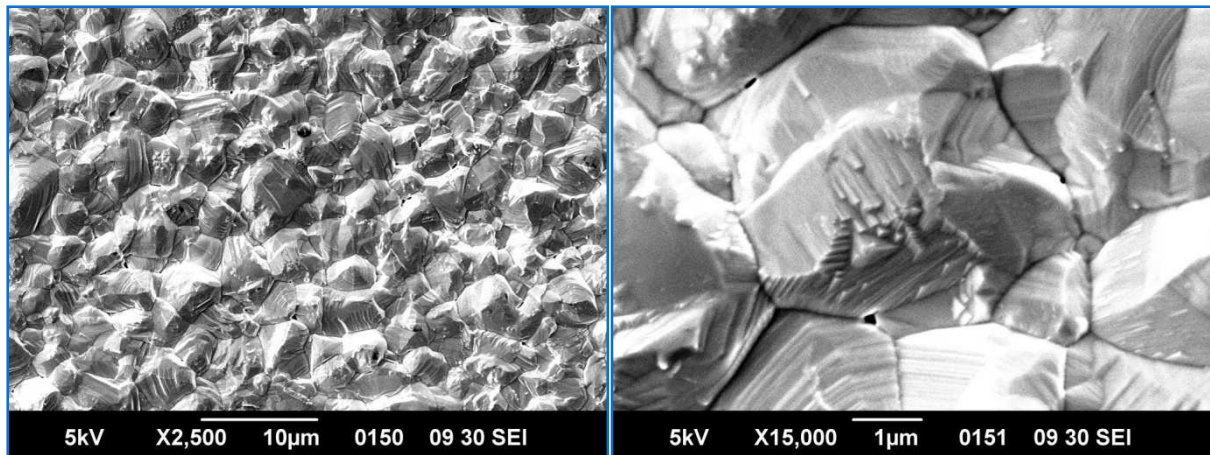


Abbildung 4.30a: Morphologie und Kornstruktur von Probe C5K (9,5µm dick)

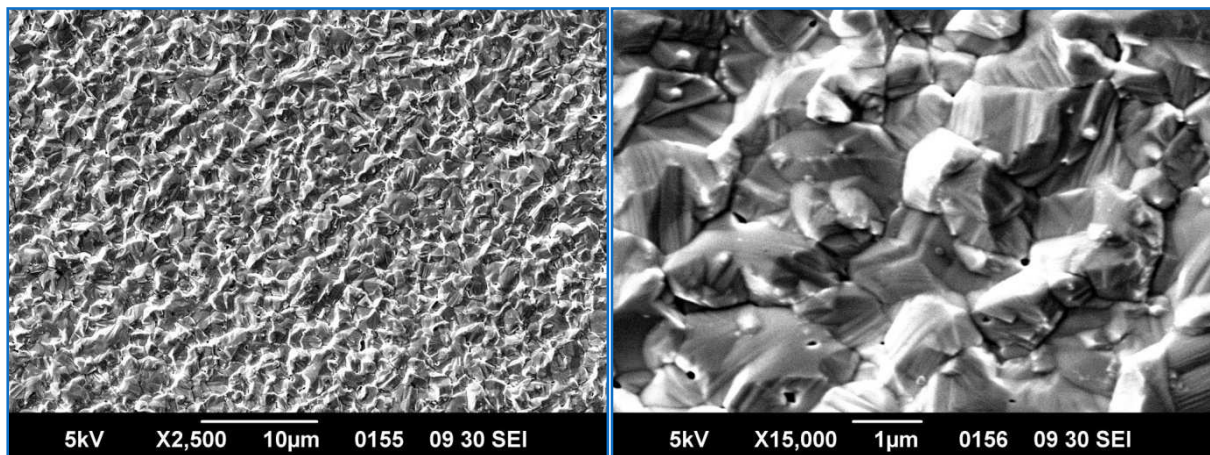


Abbildung 4.30b: Morphologie und Kornstruktur von Probe C5N (3,5µm dick)

Die dickere Schicht von Probe C5K besteht offensichtlich aus wesentlich größeren Körnern von mehreren Mikrometern Durchmesser. Die Korngrößen von Probe C5N bewegen sich im Bereich von etwa einem Mikrometer. Durch das frühere Schließen des Shutters bei der Bedampfung von Probe C5N (nach einer Minute Bedampfungszeit gegenüber 2,5min bei Probe C5K) heizt sich das Substrat weniger stark auf (vgl. Abbildung 4.11), da der Shutter wärmeisolierend wirkt. Wie in (39) untersucht wurde, haben geringere Substrattemperaturen kleinere Körner zur Folge, was der Grund für die gegenüber Probe C5K kleinen Korngrößen von Probe C5N sein könnte. Beide Schichten wirken jedoch sehr kompakt und nur wenige Löcher sind zu sehen. Auf den Körnern der dünnen Schicht sind vereinzelt Löcher zu erkennen. Aufgrund der hohen Anzahl von Korngrenzen könnte die dünne Schicht wesentlich anfälliger auf die Behandlung mit der NP-Säure reagieren, die vorzugsweise an Korngrenzen wirkt. Welchen Einfluss das Aktivieren auf die Schichtstruktur hat, zeigt Abbildung 4.31a/b.

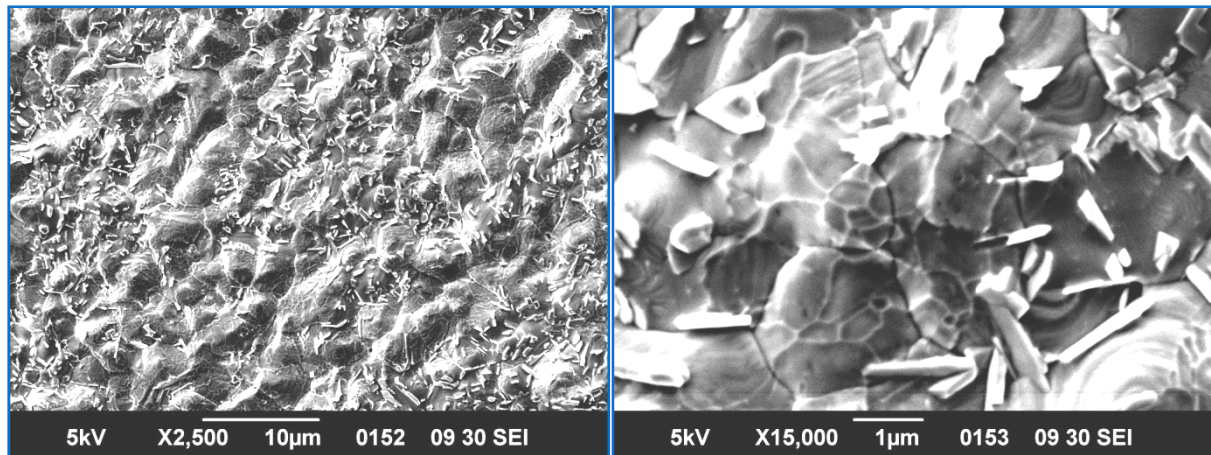


Abbildung 4.31a: Morphologie und Kornstruktur von Probe C5K (9,5µm dick und aktiviert)

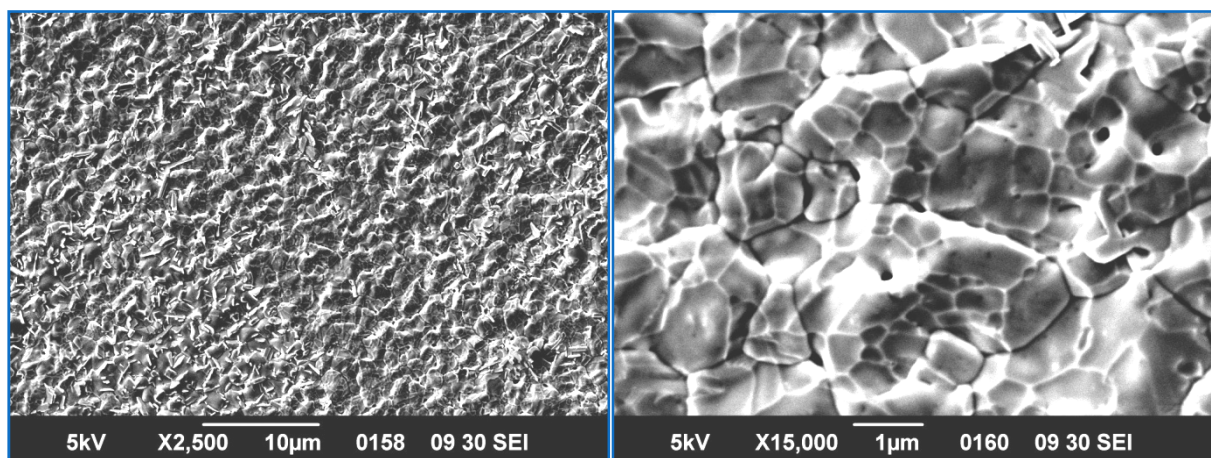


Abbildung 4.31b: Morphologie und Kornstruktur von Probe C5N (3,5µm dick und aktiviert)

Nach der Aktivierung erscheint die Oberfläche von Probe C5K geglättet, wie man vor allem auf den Bildern der CdTe-Körner bei 15.000facher Vergrößerung in Abbildung 4.31a/b sehen kann. Aktivierungsrückstände sind in Form kleiner Kristallite trotz der intensiven Reinigung in Methanol nach der Aktivierung deutlich zu sehen. Sie treten vor allem bei Probe C5K auf, dürften aber nach dem Ätzschritt vollständig verschwinden. Der Eindruck einer Glättung der Oberfläche wird bestätigt, wenn man sich die Nahaufnahmen der Proben ansieht. Eine Struktur hat sich auf den Oberflächen der Körner gebildet, scharfe Kanten und Wachstumsebenen wie in Abbildung 4.30a/b sind nicht mehr zu erkennen (vgl. Abbildung 4.22). Die Schichten machen nach wie vor einen kompakten Eindruck. Löcher sind nach der Aktivierung nicht mehr zwischen den Körnern zu sehen, im Falle von Probe C5N aber in den Körnern. Teilweise scheint sich auch ein Kornwachstum in der dünnen Schicht vollzogen zu haben. In Abbildung 4.32 sind die EQE-Spektren der Proben mit verschiedenen CdTe-Schichtdicken dargestellt. Dickere Schichten (C5K und C5L) haben demnach im Bereich zwischen 500nm und 800nm eine deutlich höhere Quantenausbeute, als die dünneren Schichten (C5P und C5N).

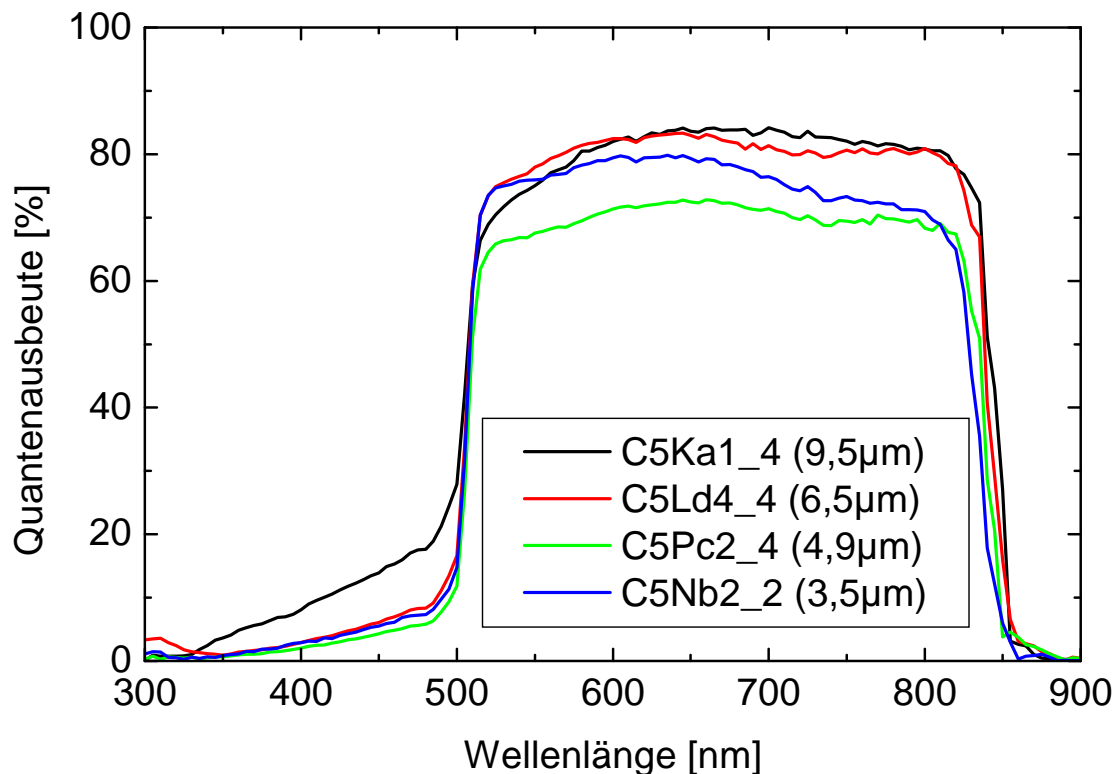


Abbildung 4.32: EQE-Spektren von Proben mit verschiedenen dicken CdTe-Schichten

Auffällig ist auch die höhere Quantenausbeute von Probe C5K im Bereich zwischen 300nm und 500nm gegenüber den anderen Proben, die eine ähnlich dicke CdS-Schicht haben sollten. Die offensichtlich geringere Absorption in diesem Bereich erklärt die deutlich höhere gemessene Stromdichte von Probe C5K gegenüber den anderen untersuchten Proben (vgl. Abbildung 4.29). Das EQE-Spektrum zeigt einen vergleichsweise flachen Anstieg der Quantenausbeute von Probe C5K zwischen 500nm und 600nm, was auf eine bessere Durchmischung der CdTe-Schicht mit der CdS-Schicht schließen lässt.

4.4.3 Variation der Aktivierung für reduzierte CdTe-Schichtdicken

Es wurde bereits erwähnt, dass die bis hier gewählte Aktivierung von 40min für dünne Schichten nicht optimal sein könnte. Es wurde deswegen versucht, eine Abhängigkeit der Aktivierung von der Schichtdicke nachzuweisen. In (6) wird erwähnt, dass dickere Schichten auch einer intensiveren Aktivierung bedürfen. Dünnere Schichten sollten daher mit einer kürzeren Aktivierung behandelt werden um ein Reagieren von CdCl_2 durch die gesamte CdTe- und CdS-Schicht zu vermeiden oder zumindest zu minimieren. Es wurden die gleichen Proben (C5K, C5L, C5P, C5N) wie im vorigen Abschnitt verwendet und zusätzlich jeweils für 20, 30 und 50 Minuten aktiviert.

Bei der Präparation der Proben fiel auf, dass vor allem in den dünnen Schichten wieder sehr viele Kurzschlüsse auftraten. Der Grund dafür ist höchstwahrscheinlich im Ätzschritt zu

suchen. Die Säure greift bevorzugt an den Korngrenzen an. Ist die Schichtdicke im Bereich der Korngröße, das heißt ist überhaupt nur eine Kornschicht vorhanden, so sind Kurzschlüsse kaum zu vermeiden. Nur wenige und sehr kleine Bereiche konnten daher vermessen werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Eine Übersicht der besten Proben bietet Tabelle 4.19. In der Tabelle wurden die zwei besten Solarzellen aller Aktivierungen eingefügt. Offensichtlich ist keine klare Tendenz zu erkennen. Überraschend ist, dass die 50minütige Aktivierung für fast alle Schichtdicken zu den besten Ergebnissen geführt hat. Im Falle von Probe C5L und C5P haben allerdings auch die kurzen Aktivierungszeiten sehr gute Ergebnisse gebracht. Die Details der Untersuchung werden anhand von Abbildung 4.34 diskutiert.

Zelle	Fläche [cm²]	U_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm²]	R_s [Ωcm²]	R_p [Ωcm²]	FF	η [%]	aktiviert
C5Ka2_4	0,42	750	18,9	10	1110	0,62	8,9	30min
C5Kb3_2	0,60	783	20,0	13	1128	0,56	8,8	50min
C5La3_4	0,83	730	18,9	12	1138	0,59	8,1	20min
C5Ld3_3	1,00	742	20,2	14	1538	0,52	7,7	50min
C5Pb1_3	0,31	717	18,8	12	946	0,56	7,6	20min
C5Pc1_1	0,34	756	18,0	13	1126	0,58	7,9	50min
C5Nb4_3	0,32	694	17,4	11	548	0,56	6,8	30min
C5Nb2_2	0,35	677	17,6	10	155	0,52	6,2	40min

Tabelle 4.19: Eigenschaften der besten gemessenen Bereiche der untersuchten Proben für verschiedene Aktivierungen

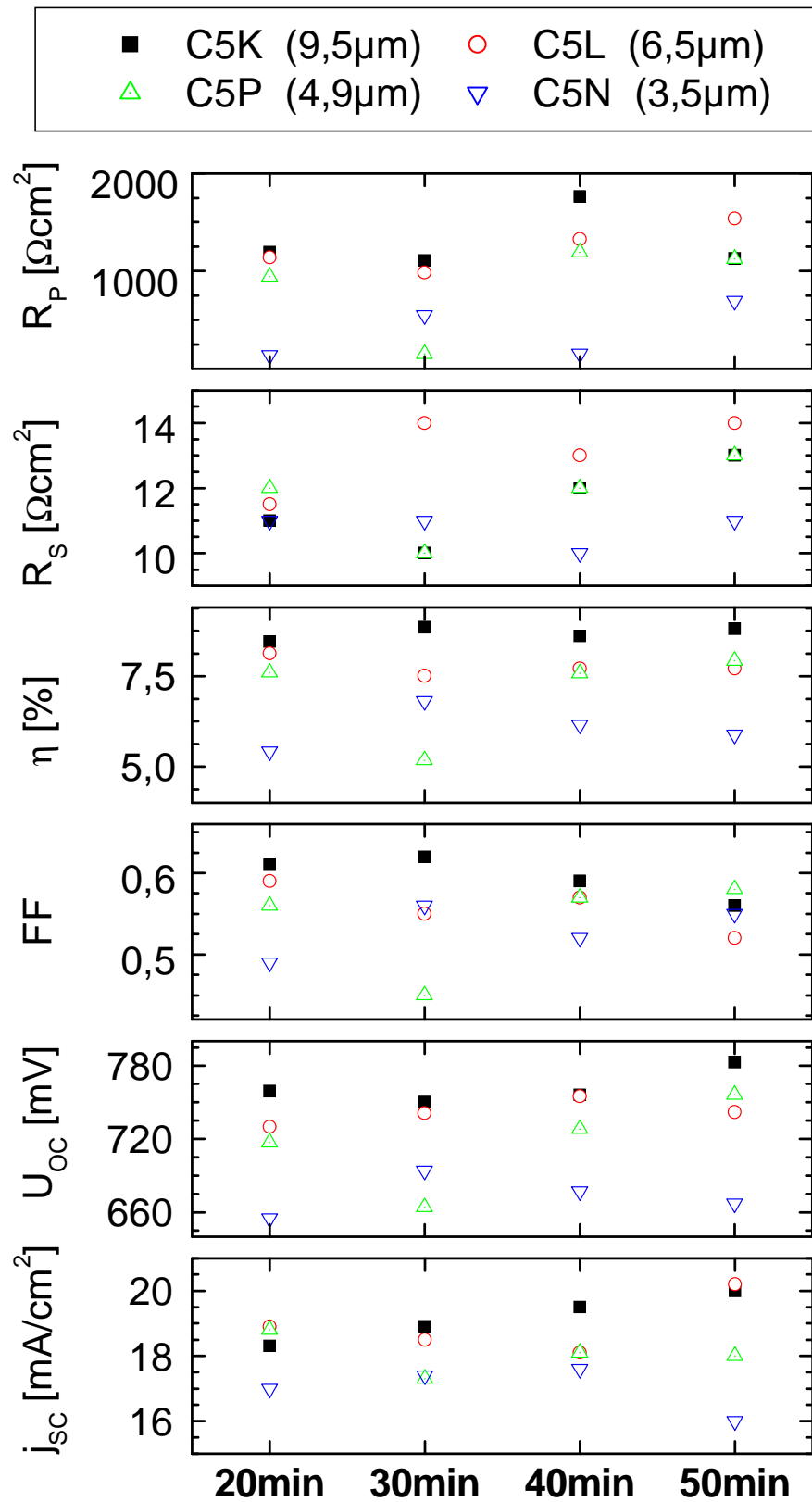


Abbildung 4.33:

Vergleichende Darstellung der Solarzeleigenschaften(Ordinate) der jeweils besten gemessenen Bereiche aller Proben verschiedener CdTe-Schichtdicke und unterschiedlicher Aktivierungsdauer (Abszisse)

Betrachtet man den Wirkungsgrad der Solarzellen, so ist die dickste Schicht (C5K mit $9,5\mu\text{m}$ CdTe-Schichtdicke) für jede Aktivierung am besten. Überhaupt weist diese Probe tendenziell für alle Solarzelleneigenschaften die besten Werte auf. Die Stromdichten nehmen bei dieser Probe mit zunehmender Aktivierungszeit immer mehr zu. Bei dünneren Proben (C5L mit $6,5\mu\text{m}$ CdTe-Schichtdicke, C5P mit $4,9\mu\text{m}$ CdTe-Schichtdicke) ist keine Abhängigkeit der Stromdichte von der Aktivierungszeit zu erkennen, für Probe C5N mit etwa $3,5\mu\text{m}$ CdTe-Schichtdicke scheint ein Maximum bei 40min zu liegen. Die Leerlaufspannung hat für die Proben C5K und C5P ein Maximum bei 50 Minuten Aktivierungszeit, möglicherweise sogar noch darüber. Für C5L wird der höchste Wert für die Leerlaufspannung bei 40 Minuten erreicht, für C5N bei 30 Minuten. Der Füllfaktor erreicht für alle Proben ein Maximum bei kürzeren oder mittleren Aktivierungszeiten (30 Minuten oder 40 Minuten), wobei der Parallelwiderstand tendenziell bei langen Aktivierungen ein Maximum erreicht und der Serienwiderstand eher bei kurzen Aktivierungszeiten. Der Wirkungsgrad bewegt sich für alle Proben mit Ausnahme von C5N in etwa auf einem Niveau (wenn man von Probe C5P für 30 Minuten Aktivierung absieht). Probe C5N scheint für eine 30minütige Aktivierung ein Optimum zu erreichen.

Als Ergebnis kann man feststellen, dass relativ unabhängig von der Aktivierungsdauer die Solarzelleneigenschaften prinzipiell durch die Schichtdicke bestimmt werden. Für Probe C5K wurden im Verlaufe des Versuchs (für Mo-Rückkontakte auf NP-geätzter CdTe-Oberfläche) mit einer Leerlaufspannung von 783mV, einem Füllfaktor von 0,62 und einem Parallelwiderstand von beinahe $2\text{k}\Omega$ Eigenschaften gemessen, die bis dahin für am IFK hergestellte CdTe-Solarzellen noch nie beobachtet werden konnten. Die Stromdichte ist aber nach wie vor relativ gering, wobei eine klare Tendenz einer Verbesserung dieser Eigenschaft durch eine längere Aktivierung festzustellen ist, wie Abbildung 4.34 zeigt.

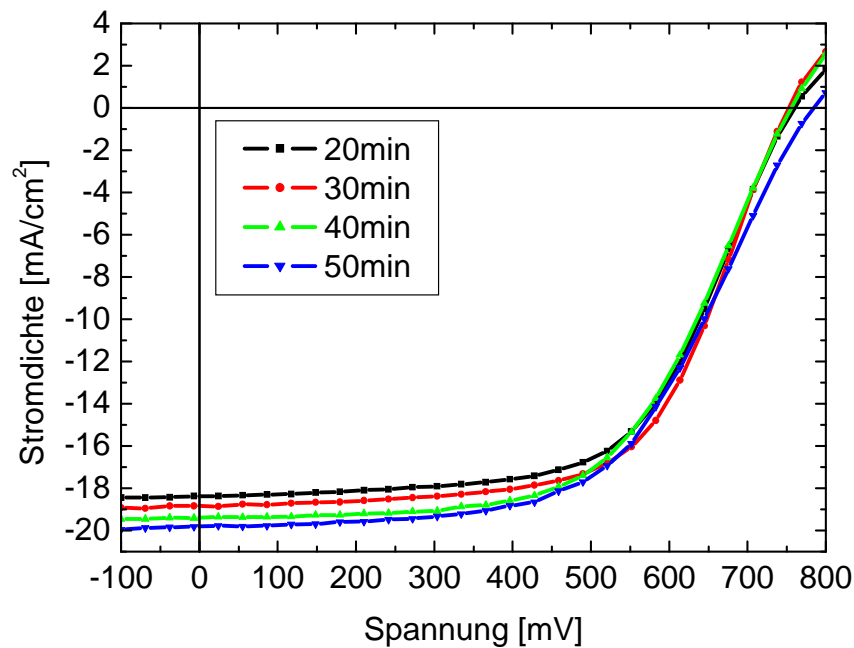


Abbildung 4.34: I-U-Kennlinien von Probe C5K (9,5µm) für verschiedene Aktivierungszeiten

In Abbildung 4.35a-d ist dargestellt, wie sich die I-U-Kennlinien der Proben mit verschiedenen dicken Absorberschichten für die verschiedenen Aktivierungszeiten verhalten. Auch hier wird nochmals deutlich, dass dickere CdTe-Absorberschichten für jede Aktivierungsdauer die besten Solarzellen liefern. Es ist allerdings zu beachten, dass aufgrund der Probleme, die bei der Kontaktierung aufgrund der zahlreichen Kurzschlüsse vor allem in den dünneren Schichten auftraten, eine gewisse Streuung in den Messresultaten vorhanden war. Die hier dargestellten Ergebnisse stellen oft nur das beste Ergebnis einer Probe dar, das oft in anderen Probenbereichen nicht reproduziert werden konnte. In vielen Fällen ist es vorstellbar, dass bei einem kürzeren Einsatz der NP-Säure weniger Kurzschlüsse in der Schicht entstehen und damit auch bessere Ergebnisse möglich gewesen wären.

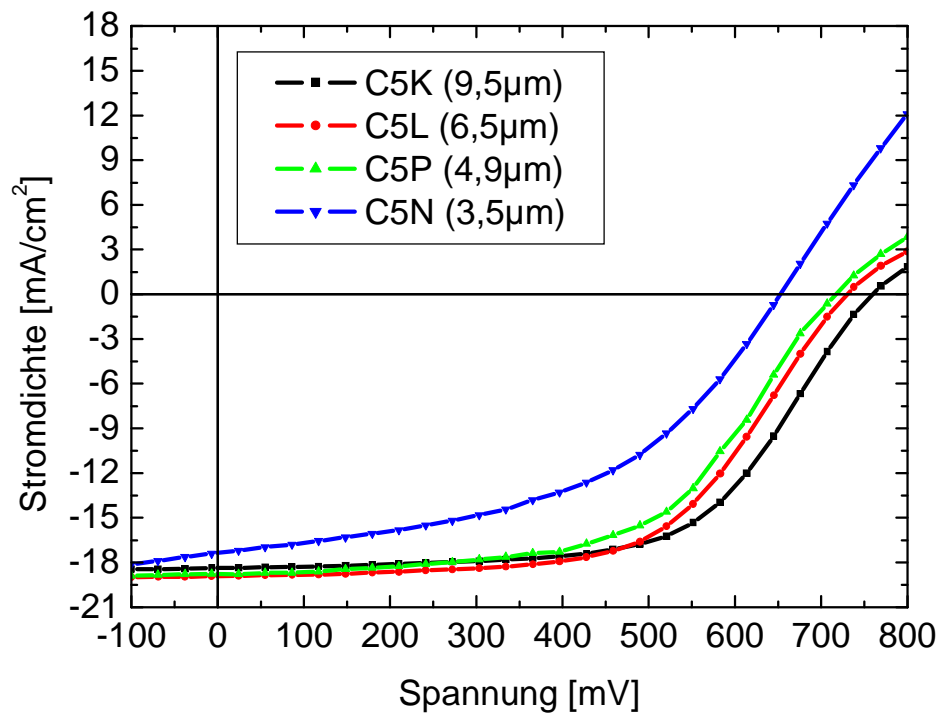


Abbildung 4.35a: I-U-Kennlinien der besten 20 Minuten aktivierten Proben

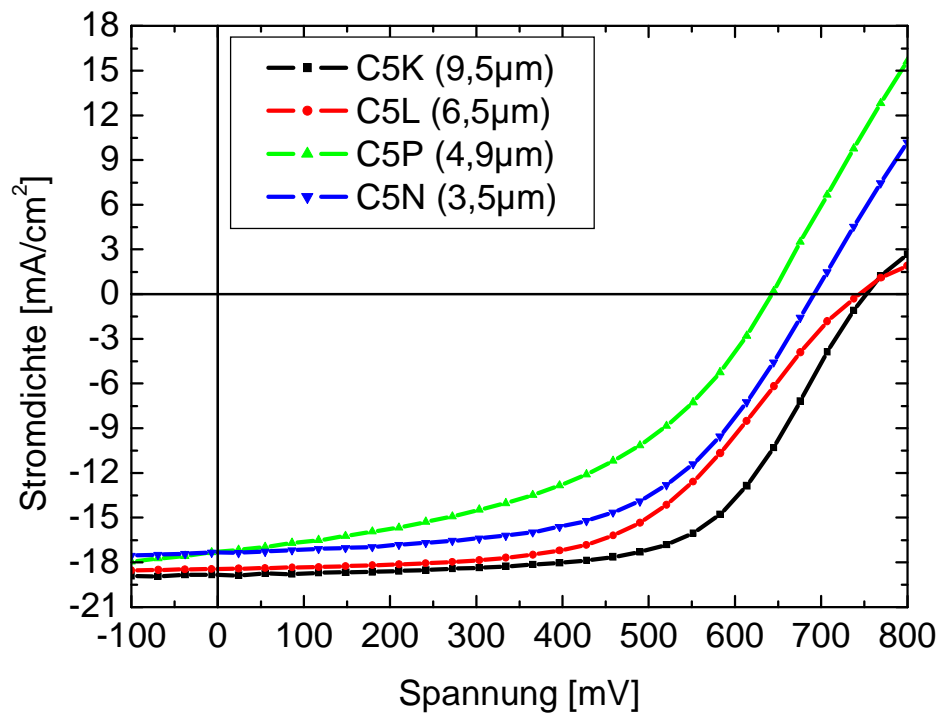


Abbildung 4.35b: I-U-Kennlinien der besten 30 Minuten aktivierten Proben

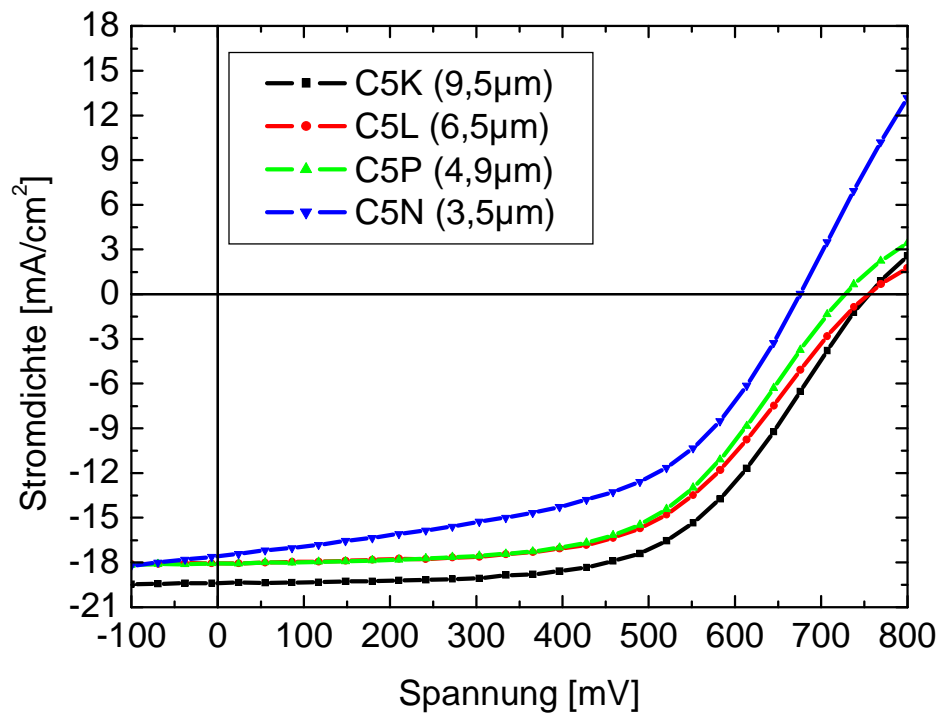


Abbildung 4.35c: I-U-Kennlinien der besten 40 Minuten aktivierten Proben

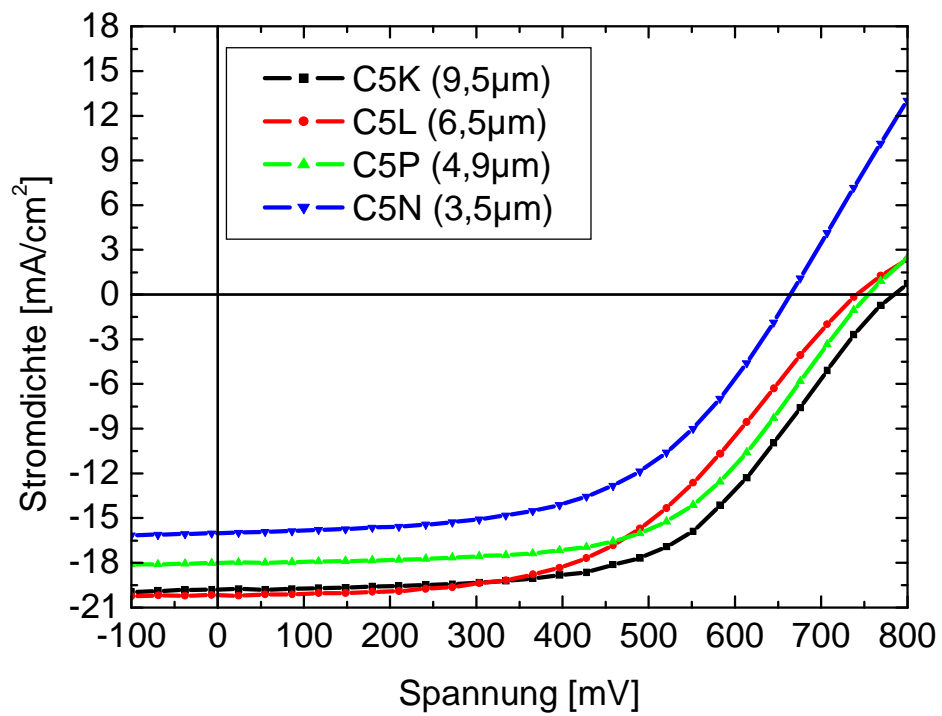


Abbildung 4.35d: I-U-Kennlinien der besten 50 Minuten aktivierten Proben

Ziel sollte es weiterhin sein, die mit der neuen Heizkurve, der dickeren CdS-Schicht und der längeren Aktivierung auf dem TEC-7-Glas hergestellten Proben in Hinblick auf die Stromdichte zu optimieren, ohne dabei die hervorragenden Leerlaufspannungen und Füllfaktoren, die erreicht wurden zu beeinträchtigen. In jedem Fall sollte die CdS-Schichtdicke weiter optimiert und dünnere CdTe-Schichten kürzer geätzt werden. Außerdem könnte eine weitere Verlängerung der Aktivierung oder das noch dünnere TEC-8-Glas ausprobiert werden, um zu höheren Stromdichten zu gelangen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde mit verschiedenen Glas/TCO-Kombinationen experimentiert. Dabei ist das Verhalten von CdS- und CdTe-Schichten, die auf diese Substrate abgeschieden wurden, mit verschiedenen Methoden untersucht worden. Für die verschiedenen Substrate wurden Solarzellen prozessiert und hinsichtlich ihrer Eigenschaften (I-U-Kennlinie, Quanteneffizienz) untersucht. Der IFK-Prozess wurde für ein bestimmtes Glassubstrat (kommerzielles TEC-7-Glas mit FTO-Beschichtung) bezüglich CdTe-Beschichtung und Aktivierung optimiert. Darüber hinaus wurde versucht, die CdS- und CdTe-Schichtdicke im Rahmen dieses neuen IFK-Standardprozesses für TEC-7-Glassubstrate zu variieren, um zu besseren Solarzellen zu gelangen.

In Tabelle 5.1 sind die Eigenschaften einiger ausgewählter Solarzellen vergleichend zusammengefasst. Die Weltrekordzelle aus CdTe wurde am National Renewable Energy Laboratory (NREL) in den Vereinigten Staaten hergestellt (45). Als Vergleich dienen Modulsolarzellen eines kommerziellen Anbieters von CdTe-Solarzellen (ANTEC Solar Energy GmbH) und die beste in dieser Arbeit hergestellte CdTe-Solarzelle. Tabelle 5.1 zeigt, dass die am IFK hergestellten Solarzellen für fast alle wichtigen Kenngrößen bessere Werte erreichen als kommerzielle Zellen.

	Weltrekordzelle	ANTEC-Modulzelle	Beste Zelle dieser Arbeit
A [cm²]	1,03	54,00	0,83
U_{oc}[mV]	845	717	759
j_{sc} [mA/cm²]	25,9	21,0	20,2
R_s · A [Ωcm²]	2	11	11
R_p · A [Ωcm²]	≈3000	347	776
FF [%]	76	52	59
η [%]	16,5	7,8	9,0

Tabelle 5.1: Vergleich der Eigenschaften einiger ausgewählter CdTe-Solarzellen

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit sind im Einzelnen:

- Die Schichtdicke und Schichtmorphologie der CdS-Schicht hängt entscheidend vom verwendeten TCO ab. Auf FTO abgeschiedene CdS-Schichten sind dünner als auf ITO abgeschiedene. Die CdS-Rauigkeit hängt von der Rauigkeit des TCOs ab.
- Um CdS-Schichten auf dünneren Glassubstraten möglichst kurz einer hohen Temperatur (450°C) bei der CdTe-Aufdampfung auszusetzen, wurde eine neue Heizkurve eingeführt. Durch späteres Einschalten der Substratheizung können unerwünschte und unkontrollierbare Effekte auf das Glas/TCO/CdS minimiert werden.

- Die Morphologie der CdTe-Schichten hängt nur bedingt vom Glassubstrat ab. Eine Korrelation der CdTe-Schichtdicke mit der Dicke des Glases ist zu beobachten (Effekt der Wärmekapazität der Substratgläser). Für dickere Glassubstrate kommt es nur zu einem unzureichenden Kornwachstum und einer wenig kompakten Schicht.
- Für die Glassubstrate mit FTO-Beschichtung und die auf TEC-7-Glas optimierte Heizkurve wurde der Aktivierungsschritt verändert. Eine längere Aktivierung führte zu verbesserten Solarzelleneigenschaften für FTO-beschichtete Solarzellen.
- Solarzellen mit neuer Heizkurve und längerer Aktivierungszeit auf TEC-7-Glas erreichten im Vergleich zu früheren am IFK hergestellten Solarzellen sehr hohe Leerlaufspannungen und Parallelwiderstände. Die Stromdichte liegt jedoch etwa 10% unter den bisher besten Ergebnissen. Eigenschaften von Solarzellen auf ITO-beschichteten Glassubstraten verschlechtern sich unter den neuen Prozessbedingungen dagegen signifikant.
- Die CdS-Schichtdicke wurde variiert. Zu dünne CdS-Schichten (<50nm) führen zu erheblichen Kontaktproblemen bei der Vermessung der Solarzellen. Höhere CdS-Schichtdicken (>200nm) führen zu hervorragenden Parallelwiderständen (bis $\approx 2\text{k}\Omega\text{cm}^2$) und Füllfaktoren ($\approx 60\%$), allerdings zu schlechteren Kurzschlussströmen. Ein Optimum für den Wirkungsgrad ergab sich für CdS-Schichtdicken von 60nm.
- Eine Reduktion der CdTe-Schichtdicke führte zu keiner Verbesserung im Kurzschlussstrom. Die höchsten Wirkungsgrade ergaben sich für CdTe-Schichtdicken von $9,5\mu\text{m}$. Dünnere Schichten weisen zahlreiche Kurzschlüsse auf. Grund dafür ist der NP-Ätzschritt, der vor allem in dünnen CdTe-Schichten zu einer erhöhten Anzahl von Kurzschlüssen führt.
- Es konnte keine optimale Aktivierungszeit für eine bestimmte CdTe-Schichtdicke nachgewiesen werden. Längere Aktivierungszeiten verbessern jedoch die Stromdichte für dicke CdTe-Schichten, verschlechtern allerdings den Füllfaktor.

Die neue Heizkurve in Verbindung mit dem TEC-7-Glas und einer längeren Aktivierung konnte einige Solarzelleneigenschaften deutlich verbessern. Leerlaufspannungen von beinahe 800mV, Füllfaktoren $>60\%$ und Parallelwiderstände von etwa $2\text{k}\Omega\text{cm}^2$ konnten realisiert werden. Wirkungsgrade von deutlich über 8,5% wurden reproduzierbar erreicht.

Der IFK-Standardprozess wurde im Verlaufe dieser Arbeit variiert und für das TEC-7-Glas erfolgreich optimiert, um Solarzellen hoher Wirkungsgrade in einem industrienahen Verfahren reproduzierbar herzustellen. Eine weitere Optimierung des Verfahrens könnte vor allem durch eine Variation der CdS-Schichtdicke und der Aktivierung sowie durch einen Verzicht auf den NP-Ätzschritt erreicht werden. Das neue Verfahren mit den hohen erreichten Leerlaufspannungen und Füllfaktoren bietet dafür eine hervorragende Grundlage.

6 Anhang

A Herstellungsparameter der in der Arbeit verwendeten Proben

Zelle	Glas	CdS-Parameter	CdTe-Parameter	Aktivierung	Heizkurve
C4D	Antecfloat	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/20min	alt
C4E	TEC-8	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/20min	alt
C4F	AFG	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/20min	alt
C4G	TEC-7	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/20min	alt
C4H	Borofloat	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/20min	alt
C4K	Antecfloat	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/20min	alt
C4O	AFG	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/20min	alt
C4P	TEC-8	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/20min	alt
C4Q	TEC-7	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/20min	alt
C4Z	TEC-8	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/20min	alt
C50	TEC-7	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	variiert	variiert
C51	TEC-7	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	variiert	variiert
C53	TEC-7	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	variiert	variiert
C54	TEC-7	680°C/500°C/120s	660°C/440°C/150s	variiert	neu
C55	Borofloat	680°C/500°C/120s	-	-	-
C56	Antecfloat	680°C/500°C/120s	-	-	-
C57	TEC-7	680°C/500°C/120s	-	-	-
C58	TEC-8	680°C/500°C/120s	-	-	-
C59	AFG	680°C/500°C/120s	-	-	-
C5A	Borofloat	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/40min	neu
C5B	Antecfloat	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/40min	neu
C5C	TEC-7	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/40min	neu
C5D	TEC-8	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/40min	neu
C5E	AFG	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/40min	neu
C5F	TEC-7	680°C/500°C/90s	660°C/450°C/150s	380°C/40min	neu
C5G	TEC-7	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/40min	neu
C5H	TEC-7	680°C/500°C/120s	660°C/450°C/90s	380°C/40min	neu
C5I	TEC-7	680°C/500°C/180s	660°C/450°C/150s	380°C/40min	neu
C5K	TEC-7	700°C/500°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/40min	neu
C5L	TEC-7	700°C/500°C/120s	660°C/450°C/120s	380°C/40min	neu
C5N	TEC-7	700°C/500°C/120s	660°C/450°C/60s	380°C/40min	neu
C5O	TEC-7	700°C/480°C/120s	660°C/450°C/150s	380°C/40min	neu
C5P	TEC-7	700°C/500°C/120s	660°C/450°C/90s	380°C/40min	neu

Tabelle 6.1: Herstellungsparameter der verwendeten Proben (chronologisch)

B Heizkurven beim Aktivierungsschritt

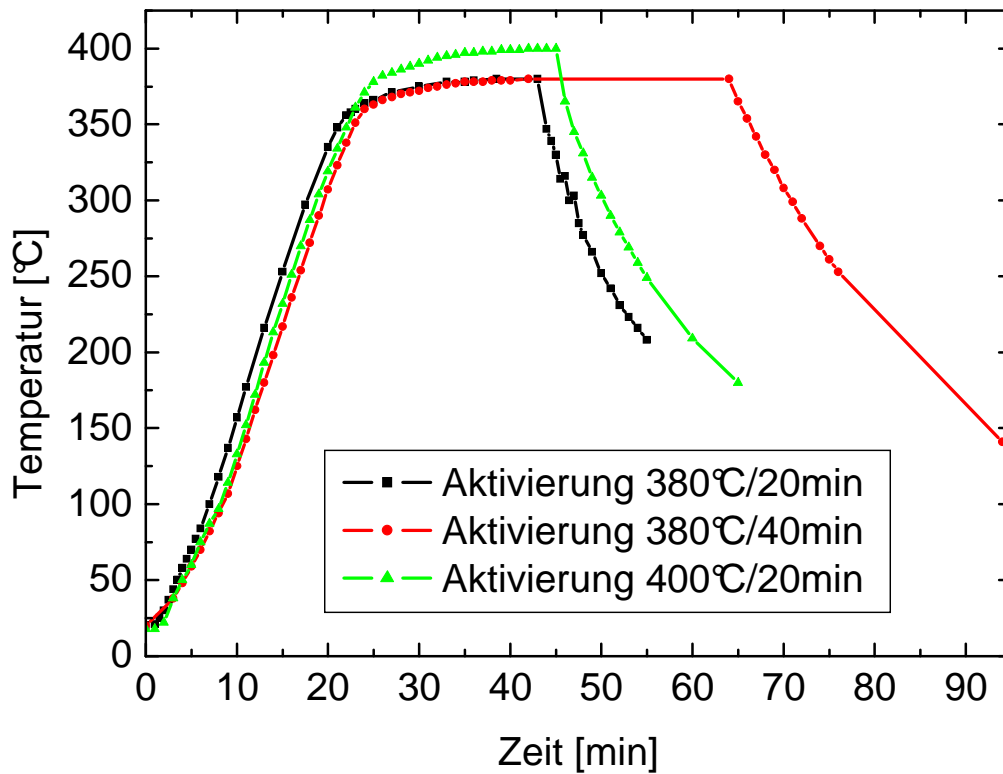


Abbildung 6.1: Heizkurven der in der Arbeit verwendeten nasschemischen CdCl_2 -Aktivierungsverfahren

Bei einer Solltemperatur von 380°C (schwarze und rote Kurve) startet der Aktivierungsvorgang bei einer Ofentemperatur von 360°C, bei einer Solltemperatur von 400°C (grüne Kurve) bei einer Temperatur von 380°C.

C Elektronenmikroskopische Aufnahmen aktivierter Schichten

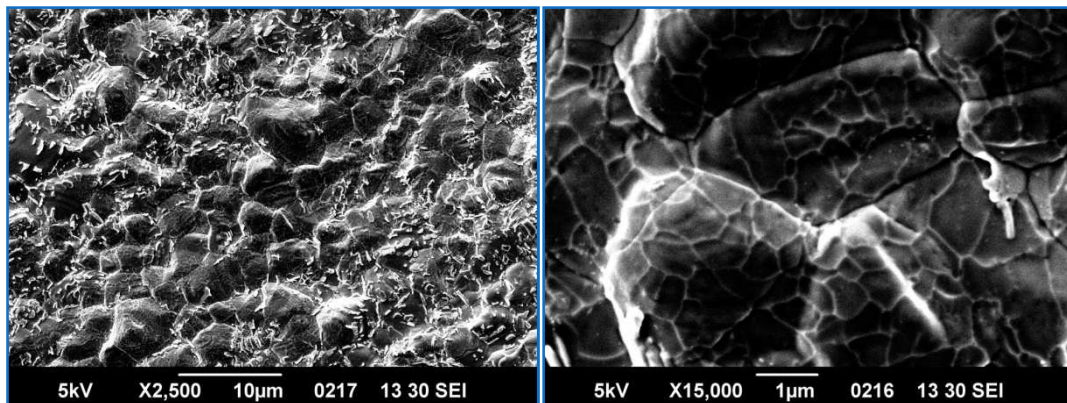


Abbildung 6.2: Aktivierte CdTe-Oberfläche auf Borofloat-Glas-Substrat (Probe C5A)

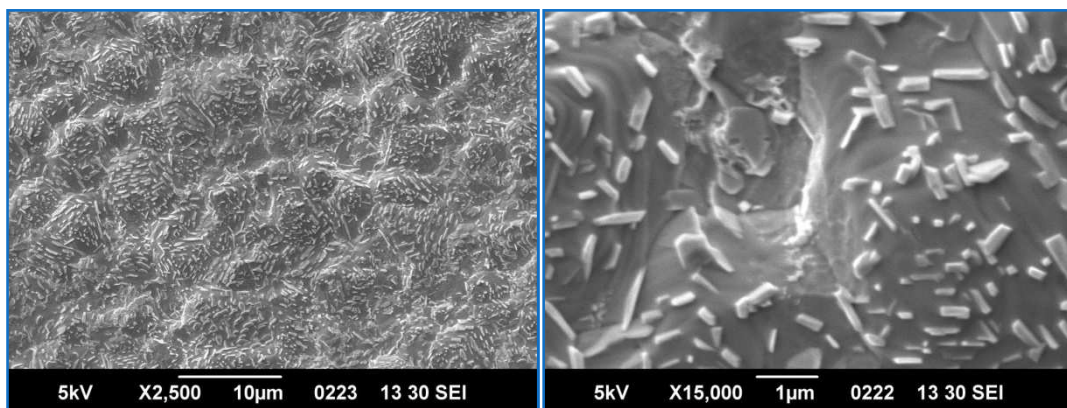


Abbildung 6.3: Aktivierte CdTe-Oberfläche auf TEC-8-Glas-Substrat (Probe C5D)

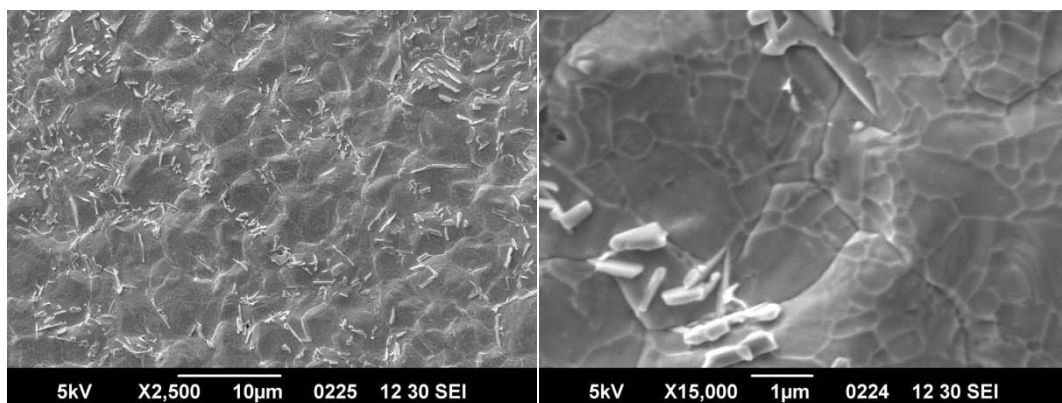


Abbildung 6.4: Aktivierte CdTe-Oberfläche auf AFG-Glas-Substrat (Probe C5E)

D Bruchkantenaufnahme eines TCO/CdS/CdTe-Schichtsystems

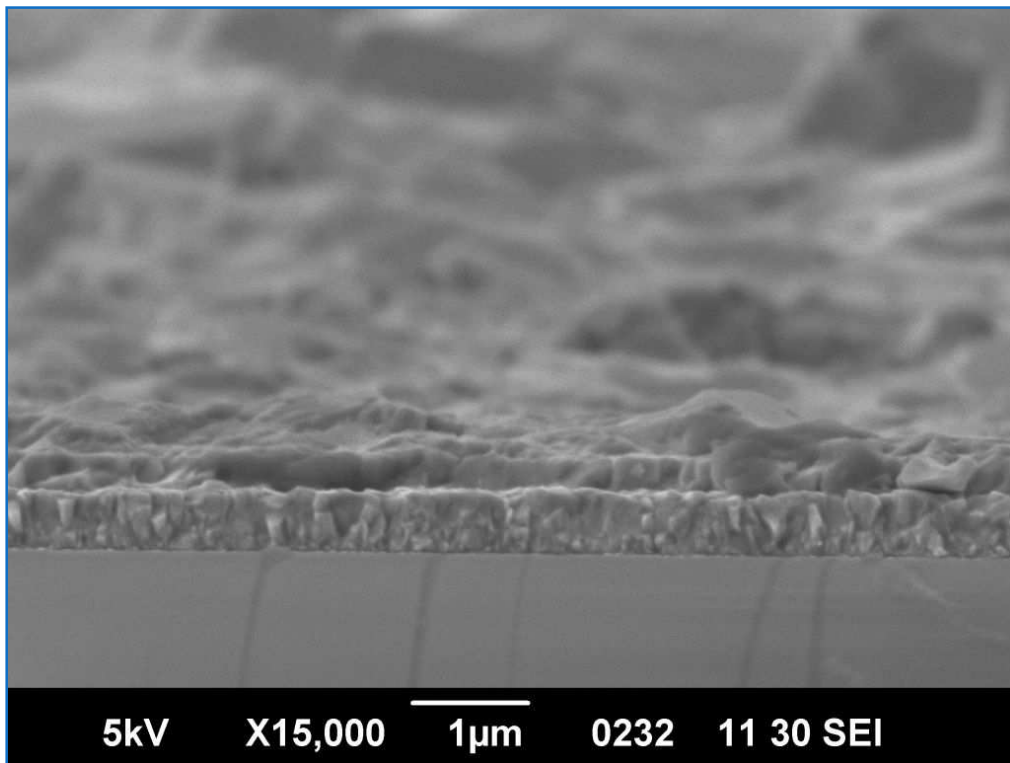


Abbildung 6.5: Bruchkantenaufnahme von Probe C5O zur Bestimmung der CdS-Schichtdicke

Die Aufnahme zeigt eine etwa 500nm dicke TCO-Schicht, auf der eine etwa 300nm dicke CdS-Schicht liegt.

7 Literatur

1. **F. Falk**, *Physik und Technologie von Solarzellen*, Vorlesungsskript, Jena, 2006/07.
2. **W. Dürrschmidt, D. Böhme (Red.)**, *Erneuerbare Energien in Zahlen - nationale und internationale Entwicklung*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Berlin, 2007.
3. **A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch**, *Sonnenenergie: Photovoltaik*, Freiburg, Teubner Verlag Leipzig, 1997.
4. **D. Meissner (Hrsg.)**, *Solarzellen*, Hannover, Vieweg Verlag Braunschweig, 1993.
5. **C. Morris**, www.heise.de, 2004.
6. **B.E. McCandless, J.R. Sites**, *PV Handbook Chapter15: Cadmium Telluride Solar Cells*, 2002.
7. **ANTEC Solar Energy GmbH**, www.antec-solar.de, 2006.
8. **D. Bonnet, P. Meyers**, Journal for Material Research 13 (1998) 2740-2753.
9. **V. M. Fthenakis, K. Hyung-Chul**, MRS Fall Meeting, Boston, 2005.
10. **P. Würfel**, *Physik der Solarzellen*, Karlsruhe, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg/Berlin, 2000.
11. **K. Kopitzki, P. Herzog**, *Einführung in die Festkörperphysik*, Bonn, Teubner Verlag Stuttgart Leipzig Wiesbaden, 2004.
12. **J. Nelson**, *The Physics of Solar Cells*, London, Imperial College Press, London, 2003.
13. **H.G. Beyer**, www.elektrotechnik.hs-magdeburg.de, 2005.
14. **W.-D. Roth**, www.heise.de, 2006.
15. **Q-Cells AG**, www.q-cells.de, 2006.
16. **S. Sze**, *Physics of Semiconductor Devices*, New York, Wiley, New York, 1981.
17. **M. Emziane, K. Durose, D.P. Halliday, A. Bosio, N. Romeo**, Applied Physics Letters 87 (2005) 251913/1-251913/3.
18. **D. Bonnet**, Thin Solid Films 547 (2000) 361-372.
19. **A. Romeo, A.N. Tivari, H. Zogg, M. Wagner, J.R. Günter**, 2nd world conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion, Wien 1998, 1105-1108.
20. **B.E. McCandless, K.D. Dobson**, Solar Energy 77 (2004) 839-856.
21. **C.S. Ferekides, D. Marinsky, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel**, Thin solid films 361-362 (2000) 520-526.
22. **S.N. Alamri**, Physika Status Solidi 200 No. 2. (2003) 352-360.
23. **J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, W. Jaegermann**, Thin solid films xx (2007) xx.
24. **V.D. Falcao, W.A. Pinheiro, C.L. Ferreira, L.R. Oliveira Cruz**, Materials Research 9 (2006) 29-32.

25. **H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassin, F.A. Abufoltuh, D.H. Levi, P.C. Dippo, R.G. Dhere, L.L. Kazmerski**, *Studies of Recrystallization of CdTe Thin Films After CdCl Treatment*, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 1997.
26. **A. Romeo**, *Growth and Characterization of High Efficiency CdTe/CdS Solar Cells*, Doktorarbeit, Diss. ETH Nr. 14436, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2002.
27. **M. A. Cousins, K. Durose**, Thin solid films 361-362 (2000) 253-257.
28. **B.E. McCandless, L. Young, R.W. Birkmire**, Progress in photovoltaics: Research and Applications 7 (1999) 21-30.
29. **D. Bonnet**, *Verfahren zum Aktivieren von CdTe-Dünnschichtsolarzellen*, Europäisches Patent 1176644A1, 2002.
30. **N.-J. Lorenz**, *Untersuchungen an CdTe-CdS-Heterosolarzellen*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2005.
31. **N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Vanevari**, Materials Chemistry and Physics 66 (2000) 201-206.
32. **D. Bonnet**, T. Markvart, L. Castañer [Hrsg], *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, Elsevier Ltd 8, 2003.
33. **J. Sarlund, M. Ritala, M. Leskelä, E. Siponmaa, R. Zilliacus**, Solar Energy Materials and Solar Cells 44 (1996) 177-190.
34. **D. W. Niles, X. Li, P. Sheldon, H. Höchst**, Journal of Applied Physics 77(9) (1995) 4489-4493.
35. **V. Viswanathan**, *Study Of Cu-Free Back-Contacts To Thin Film CdTe Solar Cells*, Doktorarbeit, College of Engineering, University of South Florida, 2004.
36. **B. E. McCandless**, *All-vapor processing of p-type tellurium-containing II-VI semiconductor and ohmic contacts thereof*, US Patent 6251701B1, 2001.
37. **D. L. Bätzner, A. Romeo, H. Zogg**, Thin Solid Films 387(1-2) (2001) 151-154.
38. **G. Friesen, E.D. Dunlop, R. Wendt**, Thin Solid Films 387 (2001) 239-242.
39. **S. Mack**, *Herstellung und Charakterisierung von CSS-CdTe-Dünnschicht-Solarzellen*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2006.
40. **D. Bonnet, B. Henrichs, K. Jäger, H. Richter**, *Verfahren zur Herstellung von pn-CdTe/CdS-Dünnschichtsolarzellen*, Europäisches Patent 0535522B1, 1996.
41. **M. Hädrich, N. Lorenz, H. Metzner, U. Reislöhner, S. Mack, M. Gossila, W. Witthuhn**, Thin Solid Films 515 (2007) 5804.
42. **S.J.C. Irvine, U. Barrioz, A. Stafford, K. Durose**, Thin Solid Films 480-481 (2005) 76-81.
43. **J. Fritsche, S. Gunst, E. Golusda, M.C. Lejard, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein, R. Wendt, R. Gegenwart, D. Bonnet, W. Jaegermann**, Thin Solid Films 387 (2001) 161-164.
44. **N. Amin, T. Isaka, T. Okamoto, A. Yamada, M. Konagai**, Jap. Journal of Applied Physics 38 (1999) 4666-4672.
45. **X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, D.S Albin**, Solar Energy 77 (2000) 803-814.
46. **H. Metzner**, *Solarzellen*, Vorlesung, Jena, 2005/06.

Danksagung

Danken möchte ich vor allem den Mitarbeitern am Institut, die mir im letzten Jahr mit Rat und Tat zur Seite standen.

Zunächst vielen Dank an Professor Witthuhn, der mir diese Diplomarbeit mit dem für mich interessantesten Thema, das ich mir vorstellen konnte, erst ermöglicht hat und natürlich auch an Professor Wesch, der sich mit der Zweitkorrektur herumschlagen muss.

Vielen Dank natürlich auch an meinen Zimmerkollegen Mathias, der sich hervorragend mit meiner Betreuung beschäftigt hat, sowie Sebastian und Christiane die stets mit mehr oder weniger interessanten Gesprächen für Ablenkung und Spaß sorgen konnten und mir mit dem einen oder anderen Rat zur Seite standen.

Vielen Dank auch an die übrige Arbeitsgruppe, die in den wöchentlichen Besprechungen oder in der Mensa für einige neue Anregungen sorgen konnte, vor allem an Jens und Heiner, die sich trotz eigener wichtiger Verpflichtungen mit der Durchsicht dieser Arbeit beschäftigt haben.

Uta Bornkessel, Anja Mittelstädt, Ulli Barth und Dr. Kräußlich möchte ich danken, weil ohne sie Einiges nicht funktioniert hätte.

Zuletzt natürlich auch einen großen Dank an meine Familie zu Hause (die moralischen Helfer im Hintergrund), an meine Freunde und Kommilitonen, die mir im Leben neben der Uni die nötige Zerstreuung brachten und vor allem an meine liebe Freundin Anke, die es vielleicht manchmal nicht ganz leicht mit mir hatte.

Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Ort, Datum

Christian Kraft

Seitens des Verfassers/Verfasserin bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Ort, Datum

Christian Kraft

Dateiname: diplarb
Verzeichnis: C:\Dokumente und Einstellungen\Christian\Eigene Dateien
Vorlage: C:\Dokumente und
Einstellungen\Christian\Anwendungsdaten\Microsoft\Templates\Normal.dotm
Titel: Christian Kraft - Herstellung und Charakterisierung von
Dünnschichtsolarzellen
Thema:
Autor: Christian
Stichwörter:
Kommentar:
Erstelldatum: 21.07.2007 09:58:00
Änderung Nummer: 24
Letztes Speicherdatum: 11.10.2007 23:27:00
Zuletzt gespeichert von: Christian
Letztes Druckdatum: 11.10.2007 23:28:00
Nach letztem vollständigen Druck
Anzahl Seiten: 87
Anzahl Wörter: 21.047 (ca.)
Anzahl Zeichen: 132.600 (ca.)